

# UN NUOVO PROCESSO PER LA BONIFICA DI SORGENTI RESIDUALI DI DNAPL: RISULTATI DELLA PRIMA SPERIMENTAZIONE IN PIENA SCALA

Lucia Pierro<sup>1</sup>, Bruna Matturro<sup>2</sup>, Simona Rossetti<sup>2</sup>, Marco Sagliaschi<sup>3</sup>, Salvatore Sucato<sup>3</sup>, Ernst Bartsch<sup>4</sup>, Eduard Alesi<sup>4</sup>, Mauro Majone<sup>1</sup>, Firoozeh Arjmand<sup>1</sup>, Marco Petrangeli Papini<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Università di Roma "La Sapienza", Dipartimento di chimica, Roma.

<sup>2</sup> IRSA – CNR, Monterotondo, Roma.

<sup>3</sup> EDF-Fenice SpA Rivoli, Torino.

<sup>4</sup> IEG Technologie GmbH, Gruibingen, Germania.

**Sommario** – Nel presente lavoro viene illustrata una nuova tecnologia per la progressiva bonifica di sorgenti secondarie di DNAPLs mediante l'accoppiamento dei "cosidetti" pozzi a ricircolazione (Groundwater Circulation Wells, GCWs) con un sistema di produzione di donatori di elettroni per la stimolazione della dechlorazione riduttiva biologica in situ. La tecnologia è stata verificata attraverso la conduzione di un test di campo, il primo di questo genere, realizzato nell'ambito di un intervento di bonifica presso un sito industriale operante nel nord Italia e fortemente contaminato da idrocarburi alifatici clorurati (CAHs). Il sito è caratterizzato da una complessa situazione idrogeologica con sorgenti residuali attive in strati a bassissima permeabilità. Sulla base dei risultati ottenuti dai diversi studi di caratterizzazione del sito, è stato progettato e installato un pozzo GCW con tre tratti filtranti; le acque sotterranee sono emunte dai tratti filtranti posizionati tra 15 e 19 m e tra 22 e 26 m dal p.c. e reiniettate nel tratto filtrante superiore tra 8 e 12 m dal p.c. Prima della reimmissione nell'acquifero, le acque emunte attraversano un sistema modulare costituito da un reattore contenente un polimero biodegradabile (sorgente di donatore di elettroni per la dechlorazione riduttiva biologica) ed un reattore contenente ferro zero-valente (per la rimozione dei contaminanti estratti). I risultati fin qui ottenuti hanno chiaramente evidenziato, rispetto ai tradizionali sistemi di intervento, la possibilità di mobilitare significativamente contaminanti da zone a bassissima permeabilità e contemporaneamente di distribuire efficacemente donatori di elettroni stimolando in situ processi di attenuazione naturale (dechlorazione riduttiva biologica).

**Parole chiave:** Idrocarburi alifatici clorurati (CAHs), sorgenti secondarie, biorisanamento in situ (ISB), mobilitazione di contaminanti, pozzi a ricircolazione (GCW).

## A NEW TECHNOLOGY FOR THE REMEDIATION OF RESIDUAL DNAPL SOURCES: RESULTS FROM THE FIRST FULL SCALE TEST

**Abstract** – A new technology for remediation of Dense Non Aqueous Phase Liquid (DNAPL) aged source zone is reported in this study. The objective of the remediation is to enhance in situ bioremediation (ISB) by coupling Groundwater Circulation Wells (GCWs) with an electron donor continuous production system.

\* Per contatti: Piazzale Aldo Moro, 5 – 00185 Roma (RM)  
Tel./Fax 06.49913948, marco.petrangelipapini@uniroma1.it.

The technology has been verified through a pilot test carried out in an operative industrial site located at north Italy, heavily contaminated by Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons (CAHs). Site characterization confirmed a complex hydrogeological situation with the occurrence of active residual sources in low permeability layers. On the basis of the site specific geological heterogeneity, a three-screened GCW has been designed and installed at the site to create an in situ vertical groundwater circulation cells by extracting groundwater from the aquifer through the intermediate and lower screens extended, respectively, from 15 to 19 m and from 22 to 26 m bgs (below the ground surface) and reinjecting it through the upper screen extended from 8 to 12 m bgs. Before discharging into the aquifer, the extracted groundwater is circulated to an external treatment system composed of a sand filter and two reactors; one reactor was filled with a biodegradable polymer (poly-hydroxy-butyrate, PHB) whose fermentation continuously produce dissolved electron donors and the other one with zero-valent iron (ZVI) (for the removal of the extracted chlorinated solvents). Results from the field test have clearly demonstrated the significant mobilization of contaminant from the low permeability zone in comparison with traditional technologies and the possibility to effectively distribute electron donors enhancing in situ natural attenuation mechanisms based on biological reductive dechlorination.

**Keywords:** Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons (CAH), Aged Source Zone, Enhanced Natural Attenuation (ENA), Enhanced Mobilization, Groundwater Circulation Wells (GCW).

Ricevuto il 6-5-2016. Modifiche sostanziali richieste il 3-6-2016. Correzioni richieste il 27-6-2016. Accettazione il 30-6-2016.

## 1. INTRODUZIONE

Gli idrocarburi alifatici clorurati (CAHs) sono la fonte più comune di contaminazione da DNAPL (fasi liquide non acquose più dense dell'acqua) (McCarty 2010; Pankow e Cherry, 1996). A causa della loro maggiore densità rispetto all'acqua i DNAPLs tendono a migrare verso il basso attraverso la zona satura e nel tempo si accumulano negli strati a minore permeabilità dai quali sono poi difficilmente mobilizzabili con i tradizionali sistemi di pompaggio (Schwille, 1988; Anderson et al., 1992). Infatti in questo caso l'acqua viene veicolata essen-

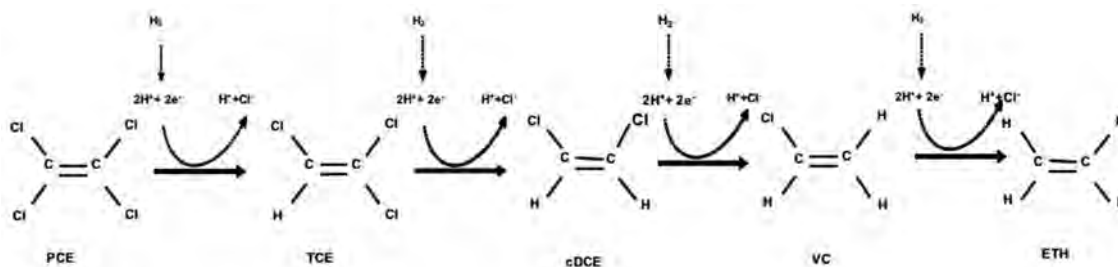


Figura 1 – Declorazione riduttiva biologica del tetracloroetilene (percloroetilene, PCE)

zialmente attraverso le zone a maggiore permeabilità dalle quali le fasi residuali possono essere più facilmente rimosse, mentre non si ha praticamente alcun effetto su quelle frazioni intrappolate nelle zone a minore permeabilità e che agiscono quindi come sorgenti a lento rilascio (cinetica controllata dalla retrodiffusione). Tale aspetto risulta particolarmente rilevante nel caso di contaminazioni storiche. Il biorisanamento in situ (ISB) è uno degli approcci di rimozione consigliati per sorgenti secondarie attive (ITRC, 2005). Nel caso dei solventi clorurati il biorisanamento è basato sulla possibilità di stimolare un processo di “declorazione riduttiva biologica” che consiste essenzialmente in una sequenza di reazioni di idrogenolisi per le quali è necessario disporre di un opportuno donatore di elettroni, tipicamente idrogeno molecolare (Figura 1). Tuttavia, la ISB soffre di una serie di limitazioni legate essenzialmente alla efficace distribuzione dei donatori di elettroni e alla biodisponibilità dei contaminanti che risulta significativamente ridotta soprattutto negli acquiferi eterogenei. Proprio per superare tali limitazioni è stata testata la possibilità di utilizzare i cosiddetti pozzi a ricir-

colazione delle acque di falda (GCWs, Groundwater Circulation Wells) per migliorare la ISB in un sito industriale operativo caratterizzato da una complessa situazione idrogeologica dovuta alla alternanza di strati a permeabilità molto differente e impattato da una storica e significativa contaminazione da solventi clorurati.

I GCWs (Xiang e Kabala, 1997; US EPA, 1998) sono una tecnologia di bonifica progettata per creare celle di circolazione verticali delle acque sotterranee, emungendo acqua da una falda acquifera attraverso una sezione filtrante di un pozzo a più finestre per poi, dopo trattamento, reimmetterla attraverso una o più sezioni, in diverse configurazioni impiantistiche. Sebbene la tecnologia preveda un sistema di trattamento che spesso viene realizzato on site, questa viene usualmente considerata come *in situ* in quanto la matrice contaminata (in questo caso acqua di falda) viene reimessa nella sua sede originaria senza generazione di effluenti esterni. A titolo di esempio la Figura 2 riporta una tipica configurazione impiantistica. Il gradiente di pressione indotto tra le due sezioni induce un flusso di circolazione costringendo l’ac-

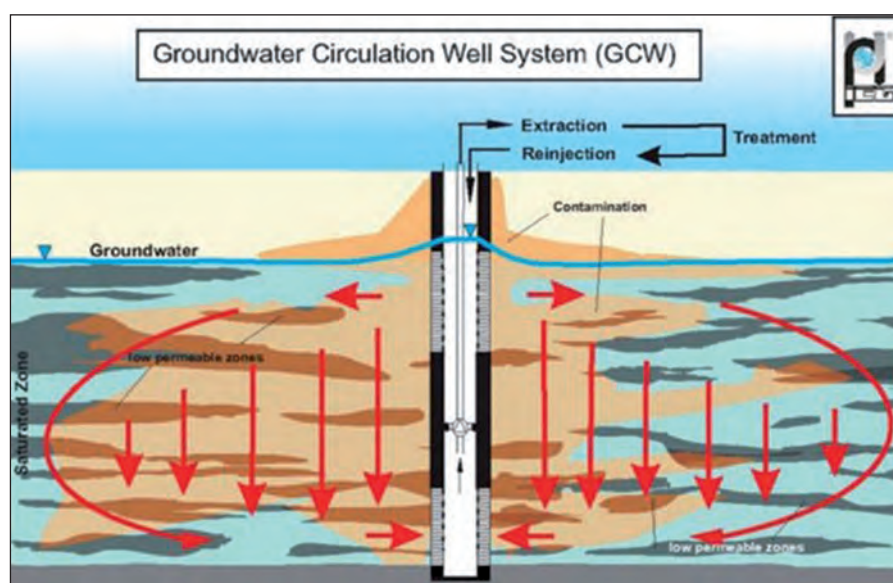


Figura 2 – Tipica configurazione di un GCW

qua attraverso strati meno permeabili dove, soprattutto nel caso di contaminazioni storiche, è possibile trovare masse significative di DNAPL residuale. In questo modo, oltre a mobilitare frazioni di contaminanti difficilmente raggiungibili si potrebbe vantaggiosamente migliorare la distribuzione dei donatori di elettroni solubili creando un sistema di circolazione sotterranea controllata tridimensionale particolarmente efficace in ambienti anisotropi con differenze significative tra conducibilità idraulica orizzontale e verticale.

In questo lavoro si riportano i risultati di un sistema pilota, il primo di questo tipo nel panorama internazionale, realizzato con l'accoppiamento di un GCW con un impianto esterno di trattamento delle acque realizzato allo scopo sia di rimuovere i contaminanti mobilizzati che di produrre in continuo e distribuire efficacemente un donatore di elettroni in falda per la stimolazione della ISB.

## 2. MATERIALI E METODI

### 2.1. Caratterizzazione del sito

Il sito in oggetto è un sito industriale operativo in Italia, storicamente interessato da una forte contaminazione da CAHs a causa di passate attività di sgrassaggio industriale. *cis*-dicloroetilene (*cis*-DCE) e cloruro di vinile (VC) sono risultati i principali inquinanti delle acque sotterranee e rilevati in concentrazioni anche fino a 100 mg L<sup>-1</sup>, ad indicare la presenza di zone residuali di DNAPL agenti come sorgenti secondarie persistenti. Si ricorda che le Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) relative a queste sostanze sono rispettivamente pari a 60 e 0.50 µg L<sup>-1</sup> per *cis*-DCE e VC, così come riportato in Allegato 5, Parte IV, D.Lgs. 152/2006. Composti a più alto grado di

clorurazione, i quali sono certamente stati utilizzati nel passato come solventi industriali e quindi costituirebbero i contaminanti primari, sono stati rilevati a concentrazioni significativamente inferiori evidenziando una intensa attività biologica decolorante. Un intervento di messa in sicurezza di emergenza (MISE), costituito da un sistema di pozzi di emungimento posti sia nell'intorno delle zone sorgenti che ai confini dell'area di stabilimento (Pump & Treat, P&T), è attivo da oltre 8 anni per evitare la migrazione di contaminanti al di fuori del sito, ma dopo la rimozione complessiva di circa 7 tonnellate di composti clorurati, la concentrazione disciolta resta ancora significativamente elevata rispetto ai valori di riferimento. Le informazioni disponibili dalle numerose campagne di caratterizzazione e monitoraggio condotte nel sito hanno permesso di chiarire come una massa significativa di contaminanti sia attualmente associata a lenti di materiali fini con permeabilità molto basse, nella zona satura, che ora fungono da sorgenti a lento rilascio di contaminanti e che sono difficilmente raggiungibili dalle tradizionali tecniche di pompaggio e comunque poco influenzate dagli interventi di MISE attualmente attivi.

Il sito, infatti, è caratterizzato da una struttura stratigrafica lenticolare, che determina una marcata variabilità, sia in senso verticale che orizzontale, della litologia dei diversi strati (sabbie medie e fini con intercalazione di strati meno permeabili costituiti da limi sabbiosi e limi argillosi con permeabilità nell'intervallo 10<sup>-7</sup>-10<sup>-4</sup> m s<sup>-1</sup>) e dalla presenza di hotspot ad elevata concentrazione di contaminanti, con picchi di concentrazione molto significativi, associati a zone a bassissima permeabilità.

In Figura 3 viene riportata una sezione stratigrafica tipica dell'area in esame, con identificazione

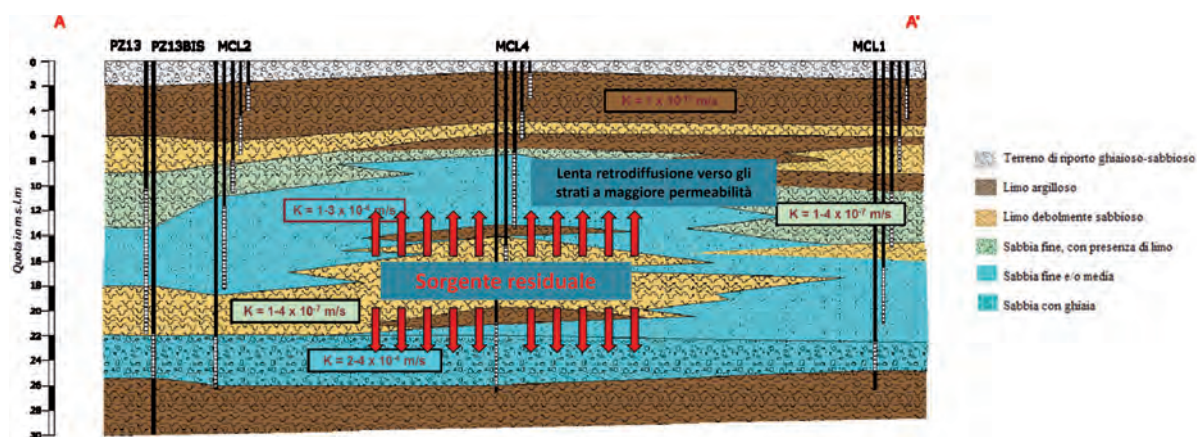


Figura 3 – Stratigrafia rappresentativa del sito e localizzazione della sorgente residuale attiva

della sorgente residuale che rilascia contaminanti nelle zone maggiormente permeabili attraverso un lento meccanismo di retrodiffusione.

## 2.2. *Esperimenti in scala di laboratorio: test di microcosmo*

Lo spettro di contaminanti presenti, con prevalenza di composti a minor grado di clorurazione, ha evidenziato come l'attenuazione naturale fosse già in corso nel sito indagato: la presenza quantitativa di *cis*-DCE e VC indica una intensa ma incompleta attività di dechlorazione microbica, probabilmente limitata dalla carenza di donatore di elettroni necessario per il completamento del processo riduttivo fino a etilene (Eth).

La valutazione sperimentale della possibilità di stimolare l'attività biologica dechlorante mediante aggiunta di donatore di elettroni è stata realizzata attraverso un approfondito studio di microcosmo.

Gli studi di microcosmo sono esperimenti di laboratorio condotti in modalità batch per determinare la reattività biologica di campioni di suolo e/o acqua contaminati e valutare le migliori condizioni operative. Risultano quindi utili per valutare la possibile degradazione biologica di solventi clorurati nel sito contaminato sia mediante Attenuazione Naturale (Natural Attenuation, NA) sia mediante stimolazione con aggiunta di amendanti, Attenuazione Naturale Accelerata (Enhanced Natural Attenuation, ENA). Lo scopo ultimo della sperimentazione è di verificare la possibilità di ottenere etilene come prodotto finale della dechlorazione riduttiva, in quanto composto non tossico e accettabile dal punto di vista ambientale, ma la cui formazione dipende sia dalle condizioni ambientali (naturali o modificate) che dalla presenza di particolari microrganismi dechloranti.

Nel presente studio, i test di microcosmo sono stati condotti su campioni di materiale acquifero ed acqua di falda prelevati in prossimità della sorgente di contaminazione identificata. Per mantenere quanto più possibile le condizioni anaerobiche per i campioni prelevati, l'aliquota proveniente da porzioni prescelte da una carota di materiale acquifero è stata immediatamente trasferita all'interno di un contenitore in vetro da 5 litri con bocca larga e tappo a vite. Il contenitore era stato precedentemente avvinato e riempito fino all'orlo con acqua di falda, in modo da limitare quanto più possibile l'esposizione all'ossigeno atmosferico e contenere la perdita dei contaminanti

per volatilizzazione al momento del trasferimento dei campioni solidi all'interno dei contenitori stessi. Dopo il trasferimento del materiale acquifero, il contenitore è stato riempito nuovamente e completamente con acqua di falda, in modo da non lasciare alcuno spazio di testa, per essere poi chiuso ermeticamente con il tappo. Il contenitore è stato trasportato in laboratorio e conservato in frigorifero alla temperatura di 4°C. Anche l'acqua di falda è stata prelevata, da piezometri in prossimità dei punti di campionamento del materiale acquifero, in modo da minimizzare il contatto con l'atmosfera, ed è stata conservata in frigorifero alla temperatura di 4°C all'interno di bottiglie in vetro scuro, riempite fino all'orlo ed ermeticamente chiuse.

I microcosmi sono stati preparati all'interno di una cappa anaerobica e sotto atmosfera di azoto (N<sub>2</sub>), in bottiglie da siero autoclavate di 240 ml. Ogni microcosmo (in Figura 4 si riporta un esempio di microcosmi utilizzati nella sperimentazione) è stato preparato aggiungendo l'opportuna quantità di acquifero (circa 30 g) e mezzo minerale anaerobico, la cui composizione è riportata in Aulenta et al. 2002. Le bottiglie sono state quindi sigillate mediante setti forabili in gomma di butile rivestita in Teflon e ghiera di alluminio.

Prima dell'uso, il mezzo di reazione è stato addizionato con resazurina, un indicatore di potenziale redox, ad una concentrazione pari a 1 mg L<sup>-1</sup>. La resazurina è incolore se il potenziale redox della soluzione risulta inferiore a -110 mV, mentre assume una colorazione violacea a potenziali maggio-



Figura 4 – Esempio dei microcosmi utilizzati nella sperimentazione

ri (il che indica condizioni redox non ideali per processi anaerobici). Successivamente i microcosmi sono stati resi anaerobici attraverso un flusso di azoto e anidride carbonica e sono stati addizionati con acqua di falda (circa 160 mL) e opportuni amendanti (donatori di elettroni), in modo da riprodurre differenti condizioni e scenari di possibili interventi di biorisanamento.

Le prove sono state allestite utilizzando lattato (monomero semplice, a basso peso molecolare e prontamente utilizzabile dai microrganismi fermentativi, vedi Aulenta et al., 2007 e Volpe et al., 2007) come il più tradizionale tra i donatori di elettroni e poli-idrossi-butirrato (PHB, poliestere lineare dell'acido 3-idrossibutirrico, polimero termoplastico e completamente biodegradabile ad alto peso molecolare, prodotto industrialmente mediante un processo biotecnologico attraverso lo stoccaggio intracellulare in condizioni sbilanciate di crescita (Brennan et al., 2006)). Questo polimero è stato scelto come sorgente alternativa di donatore di elettroni sulla base di studi precedentemente condotti dal nostro gruppo di ricerca alla scala di laboratorio (Aulenta et al., 2008; Baric et al. 2012; Baric et al., 2014) che hanno chiaramente dimostrato la capacità dei prodotti di fermentazione del PHB (acidi grassi volatili, VFAs e idrogeno molecolare) di stimolare/sostenere la decolorazione riduttiva biologica.

Per stimare il potenziale di attenuazione naturale, ossia per valutare l'attività dei microrganismi nativi del suolo nelle condizioni naturalmente presenti nel sito in esame, sono stati inoltre preparati microcosmi denominati "controllo", contenenti solo l'acqua di falda e suolo senza aggiunta di particolari donatori di elettroni. Tutte le prove sono state condotte in duplicato.

Una volta preparati, i microcosmi sono stati incubati ad una temperatura di 25 °C e mantenuti al buio e in quiete. Il monitoraggio è stato effettuato con cadenza settimanale e/o bisettimanale per un periodo di circa 3 mesi e ha previsto l'analisi dell'andamento dei composti clorurati e prodotti di degradazione su aliquota prelevata da spazio di testa.

La determinazione delle concentrazioni di *cis*-DCE e del VC e di composti non clorurati, quali Etilene e Metano, è stata effettuata mediante analisi gascromatografica. È stato utilizzato un gascromatografo Varian 3400 (Palo Alto, CA) equipaggiato con un rivelatore FID (Flame Ionization Detector). Per l'iniezione al gas cromatografo è stata impiegata una siringa munita di valvola in modo tale che

il volume totale di gas prelevato (100 µL) rimanga alla pressione a cui si trovava nella fase gassosa presente nel campione (gastight, sample-lock Hamilton, Reno, NV).

### 2.3. Test Pilota

Sulla base dei risultati ottenuti dalla caratterizzazione del sito e dagli studi di microcosmo, che hanno evidenziato la presenza di sorgenti secondarie attive negli strati a bassa permeabilità e la possibilità di stimolare efficacemente i processi di decolorazione riduttiva biologica fino a etilene, si è progettato un test pilota allo scopo di ottimizzare le condizioni operative alla scala di campo.

Il Test Pilota è stato realizzato in un'area (vedi Figura 3) caratterizzata da:

- la presenza di numerose lenti di terreno a differenti tessiture e permeabilità (limi debolmente sabbiosi a bassa permeabilità e limi argillosi a permeabilità bassissima o nulla) tra circa 5 e 21 m dal p.c., determinando così una struttura litostratigrafica con una marcata discontinuità laterale;
- un orizzonte impermeabile limoso argilloso alla profondità di circa 26 m dal p.c., caratterizzato da una sicura continuità laterale;
- un acquifero costituito da sabbie di buona permeabilità collocato a differenti profondità.

In conformità a tali caratteristiche, è stato quindi progettato, realizzato ed installato un pozzo GCW (diametro interno di circa 390 mm e diametro esterno di 400 mm) profondo circa 26 m dal p.c. e dotato di tre zone fenestrate a profondità di 8-12 m, 15-19 m e 22-26 m dal p.c., opportunamente separate da packers. In totale il pozzo GCW installato ha una lunghezza filtrante complessiva pari a 12 m ed una lunghezza non filtrante pari a 14 m.

Il pozzo GCW è stato allestito con un sistema di emungimento (installazione di due pompe sul p.c.) che consente di estrarre l'acqua di falda dai tratti filtranti collocati tra i 22-26 m (zona permeabile) e i 15-19 m dal p.c. (zona a bassa permeabilità). Le portate delle due pompe di emungimento sono regolabili tramite valvole a saracinesca che inducono una perdita di carico localizzata e sono state verificate a display grazie alla presenza, su entrambe le linee di estrazione, di misuratori di portata elettromagnetici. In particolare, per quanto riguarda la pompa connessa con il tratto filtrante del pozzo GCW collocato nella zona permeabile (UWP1/PNS1) è stata impostata una portata di emungimento di circa 2 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, mentre la portata

della pompa che richiama acqua dalla parte di acquifero a bassa permeabilità (UWP2/PNS2) è stata regolata nell'intorno di  $0,35 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ . Le acque emunte, dopo il passaggio attraverso una unità di trattamento esterno, vengono reimmesse attraverso il tratto filtrante superiore compreso tra 8-12 m mediante l'utilizzo di una terza pompa installata sul p.c. (UWP3) e che pesca da un serbatoio di rilancio.

Il pozzo GCW installato opera nella configurazione cosiddetta "standard flow" (ovvero l'acqua di falda viene ricircolata dall'alto verso il basso) generando, nel caso specifico, due celle di ricircolo ellissoidale sovrapposte:

- una prima zona di circolazione compresa tra la fenestratura inferiore tra 22-26 m da p.c. (aspirazione) e quella superiore tra 8-12 m da p.c. (reimmissione);
- una seconda e più piccola zona di circolazione compresa tra la fenestratura intermedia tra 15-19 m da p.c. (aspirazione) e quella superiore tra 8-12 m da p.c. (reimmissione).

In Figura 5 viene riportata la configurazione del sistema di ricircolazione nella specifica situazione litostratigrafica così come previsto in fase di progettazione del test pilota sulla base dei dati disponibili. Le linee di flusso riportate sono ottenute dalla modellazione della ricircolazione in fase di progetto.

Allo scopo di stimolare i processi di dechlorazione riduttiva biologica *in situ* ed abbattere significativamente la concentrazione dei solventi clorurati presenti nell'acqua di falda emunta, il pozzo GCW è stato equipaggiato in modo tale che, prima della

re-immissione, l'acqua emunta possa attraversare un modulo esterno di "trattamento" costituito da:

- un filtro a sabbia per la rimozione dei solidi sospesi nella corrente di acqua di falda emunta prima del passaggio attraverso i successivi stadi del trattamento;
- un reattore contenente poli-3-idrossibutirrato (PHB) per la produzione continua di donatore di elettroni disciolto nella corrente di acqua ricircolata;
- un reattore contenente ferro zerovalente. Il ferro zero valente (ZVI/Fe) è un materiale reattivo ben noto e largamente utilizzato per effettuare la dechlorazione riduttiva abiotica dei solventi clorurati (Dries J. et al., 2001). Il suo utilizzo è in questo caso relativo alla possibilità di rimuovere in continuo i solventi clorurati mobilizzati dalla ricircolazione di acqua soprattutto attraverso le zone a bassa permeabilità, sede della sorgente residuale di contaminazione, consentendo la reimmissione di acqua in falda con concentrazione di solventi significativamente inferiore a quella emunta;
- serbatoio di rilancio dove l'acqua trattata viene raccolta e re-iniettata nella parte più superficiale dell'acquifero (8-12 m dal p.c.), chiudendo così il circuito di circolazione e generando le celle di circolazione descritte precedentemente.

In Figura 6 viene riportato il layout dell'impianto con l'immagine del posizionamento del modulo esterno.

Lungo il piping dell'impianto sono state posizionate diverse prese di campionamento per il monitoraggio delle correnti in ingresso e in uscita per

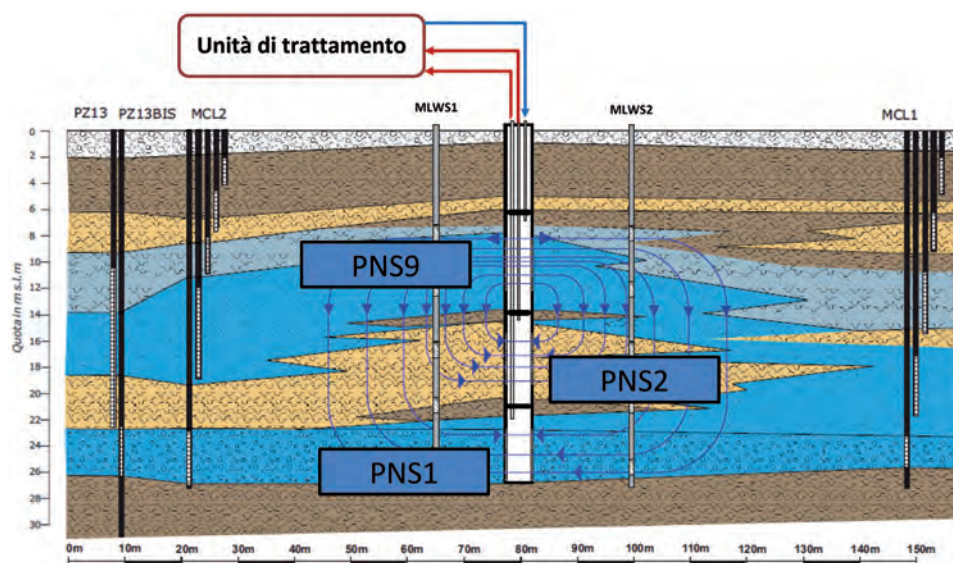


Figura 5 – Configurazione dell'impianto pilota e posizionamento punti di monitoraggio

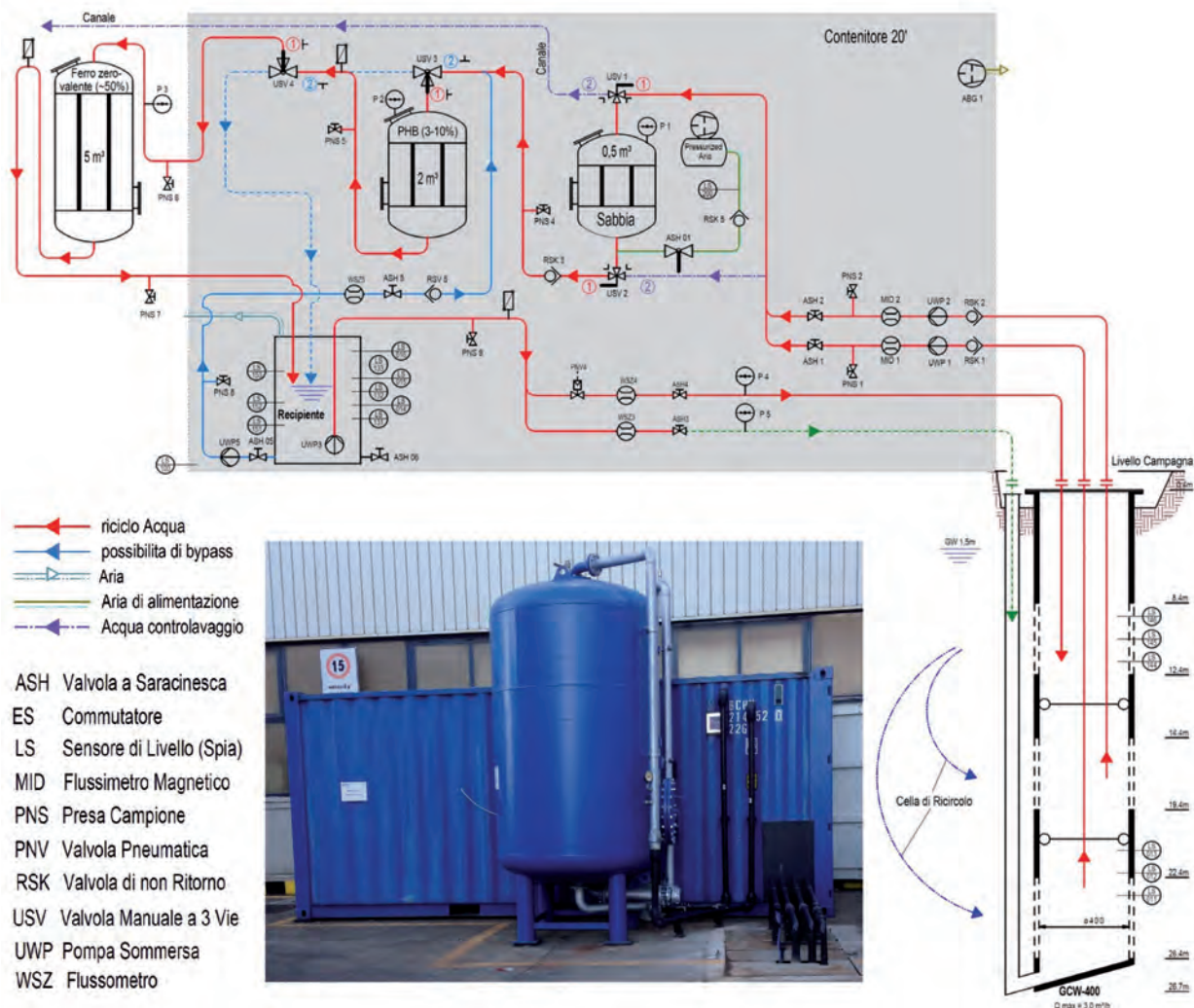


Figura 6 – Layout del sistema GCW – Modulo esterno di trattamento e foto dell'impianto

ognuno dei reattori presenti. Sono stati quindi condotti periodici campionamenti per il monitoraggio delle concentrazioni di solventi clorurati e acidi grassi volatili (VFA, acido acetico e acido butirrico).

La determinazione della concentrazione dei solventi clorurati è stata effettuata mediante analisi gas-cromatografica della fase gassosa prelevata dallo spazio di testa delle vials contenenti un'aliquota di campione liquido del volume di 1 mL; le vials erano precedentemente chiuse ermeticamente con tappi in gomma butile rivestiti in teflon. È stato utilizzato un gascromatografo Dani Master GC-FID equipaggiato con colonna capillare TRB-624 e dotato di auto campionatore dello spazio di testa HSS Dani 86.50.

La determinazione degli acidi grassi volatili nei campioni prelevati è stata effettuata mediante analisi gas cromatografica utilizzando un gas cromatografo Dani Master GC-FID equipaggiato con colonna impaccata (60/80 Carbowack B 1%).

### 3. RISULTATI

#### 3.1. Studio di fattibilità in scala di laboratorio

Per illustrare i risultati ottenuti nel corso della intensa sperimentazione di microcosmo, si riportano a titolo di esempio, gli andamenti riscontrati in alcuni esperimenti rappresentativi. In Figura 7 sono quindi riportati i valori medi delle concentrazioni dei solventi clorurati misurate sia per un test di controllo che per quelli ammendati con PHB o lattato. Dato che i composti analizzati si ripartiscono tra fase liquida e fase gas, le concentrazioni sono state espresse come valori nominali; le  $\mu\text{mol}$  totali del composto, date dalla somma delle  $\mu\text{mol}$  in fase gas (spazio di testa) ed in fase liquida, sono riportate come se fossero contenute unicamente nel volume di fase liquida.

La concentrazione del *cis*-DCE e del VC resta pressoché costante nel microcosmo di controllo ad indicare un trascurabile velocità dei processi di attenua-

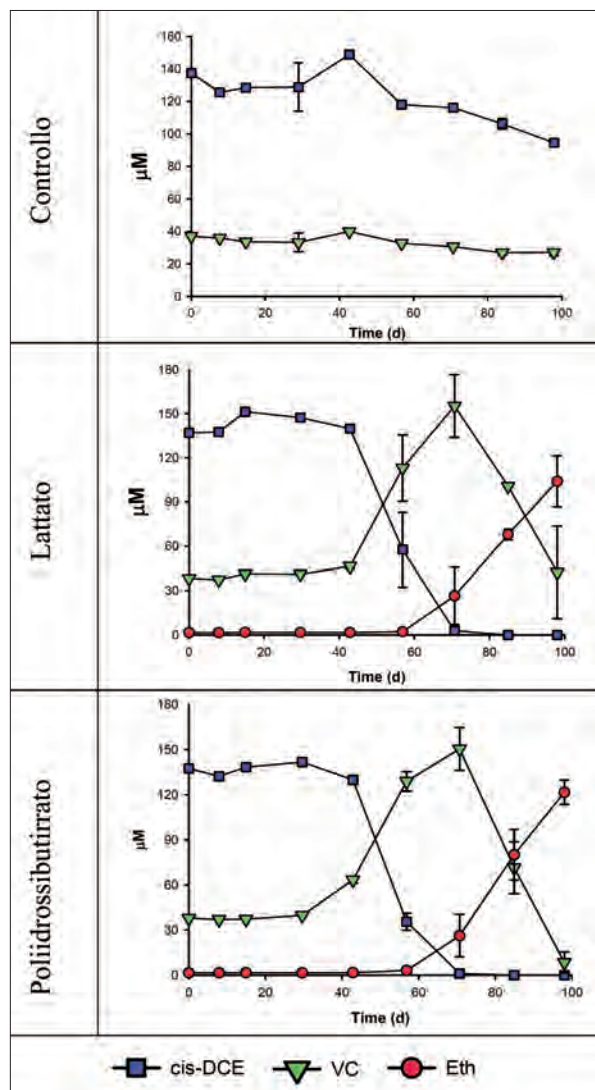


Figura 7 – Andamento delle concentrazioni dei solventi clorurati nei microcosmi con e senza ammendanti

zione naturale (ragionevolmente a causa della carenza di donatore di elettroni). Invece, nei microcosmi ammendati con PHB e con lattato, a partire da circa il 40-50° giorno di incubazione, il *cis*-DCE presente viene quantitativamente convertito a VC (tra circa 60 e 70 giorni) e successivamente ad etilene (Eth). Sono stati quindi osservati tutti i passaggi della degradazione biologica dei solventi clorurati etilenici presenti nel sito, *cis*-DCE→VC→Eth, ad indicare la potenzialità della ISB come tecnologia per la bonifica dell'area di studio.

### 3.2. Risultati del test di campo

In Figura 8 vengono riportati gli andamenti del *cis*-DCE e del VC come determinati nell'acqua estratta, mediante il pozzo GCW, dai i due orizzonti ben definiti ed isolati dell'acquifero: dalla zona alta-

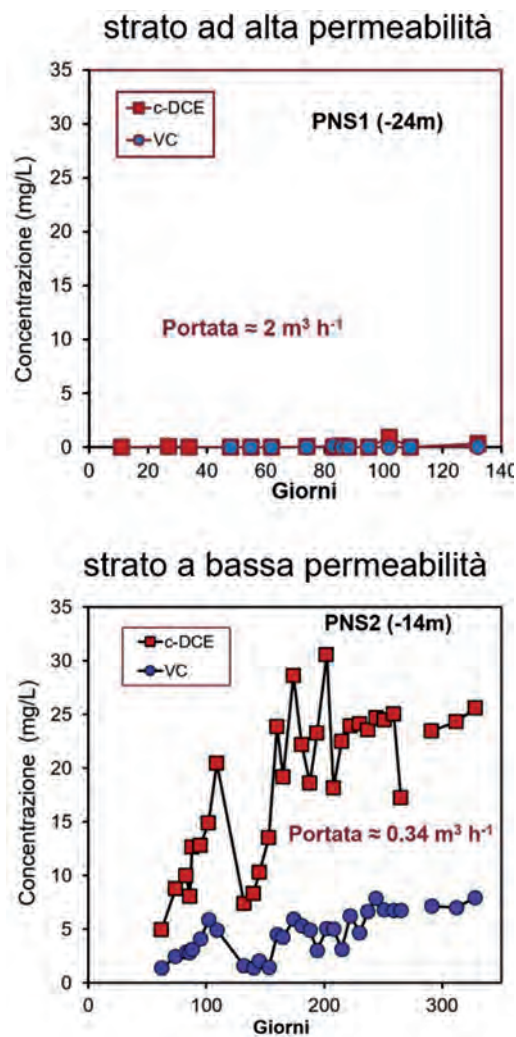


Figura 8 – Andamento delle concentrazioni di VC e *cis*-DCE nell'acqua di falda estratta dalle due profondità

mente permeabile (22-26 m dal p.c., PNS1) e dalla zona a bassa permeabilità (15-19 m dal p.c., PNS2). Dall'analisi dei dati si osserva come la concentrazione dei solventi clorurati nella corrente emunta dallo strato a bassa permeabilità, punto di monitoraggio PNS2, risulta significativamente maggiore rispetto a quanto misurato nel punto di monitoraggio PNS1 e corrispondente all'orizzonte a permeabilità elevata. Mentre le concentrazioni di VC e *cis*-DCE non superano i 200 µg L<sup>-1</sup> nell'acqua emunta dalla zona trasmissiva, in quella emunta dalla zona a bassa permeabilità le concentrazioni di sostanze clorurate arrivano anche alle decine di migliaia di µg L<sup>-1</sup> (circa 20.000 e 6.000 µg L<sup>-1</sup> per *cis*-DCE e VC, rispettivamente) confermando come gli orizzonti a bassa permeabilità rappresentino le zone dove i contaminanti risultano maggiormente adsorbiti e/o intrappolati come fase residuale. È significativo osservare come il sistema di ricircolazione realizzato consente sia di



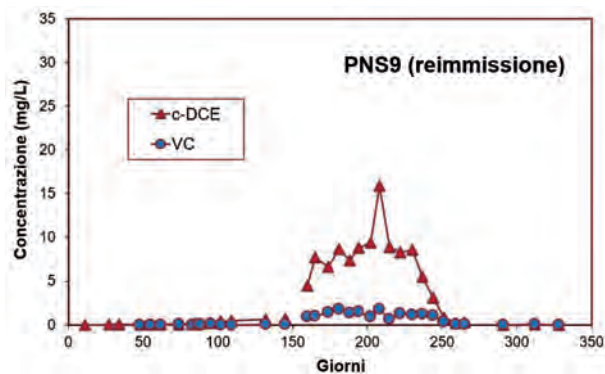


Figura 9 – Andamento delle concentrazioni di VC e cis-DCE nell'acqua trattata e reimessa in falda

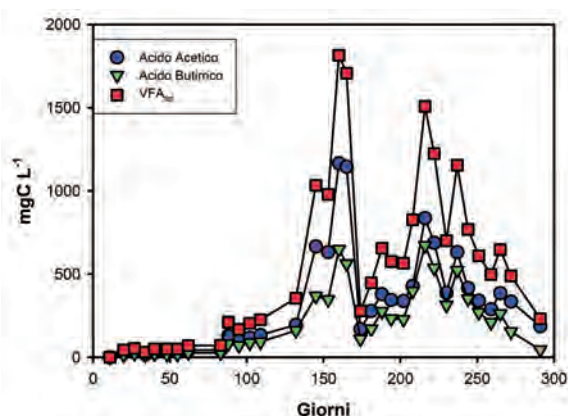


Figura 10 – Andamento degli acidi grassi volatili prodotti nel reattore contenente PHB

emungere acqua da zone a permeabilità certamente proibitiva per i tradizionali sistemi di pompaggio che di mobilitare quantità di contaminati molto elevate.

L'acqua di falda emunta attraversa quindi un reattore del modulo di trattamento esterno contenente ferro zero-valente dove i solventi clorurati mobilizzati dall'acquifero vengono parzialmente rimossi in un processo di riduzione che avviene a carico della ossidazione del Ferro zerovalente; l'acqua trattata viene quindi reimessa in falda ad una concentrazione sempre significativamente inferiore a quella di emungimento (Figura 9).

Prima della reimmissione in falda, attraverso la fenestrazione superiore del GCW, l'acqua emunta viene convogliata ad un reattore del modulo di trattamento contenente il PHB allo stato solido con lo scopo di generare una corrente di carbonio organico che, ricircolata in falda, consenta la stimolazione dell'attività biologica dei microorganismi dechloranti autoctoni direttamente nell'acquifero contaminato ed in particolare nelle zone a bassa permeabilità. Nella Figura 10 si mostra l'andamento della concentrazione dei VFA misurata nei campioni di acqua di falda prelevati dalla presa di campionamento posizionata in uscita dal reattore PHB. La fermentazione del PHB rilascia in acqua acido butirrico ed acido acetico, quest'ultimo derivante dalla beta-ossidazione dell'acido butirrico, reazione che comporta la formazione di idrogeno molecolare, substrato di elezione per i microorganismi dechloranti. La stimolazione dell'attività dechlorante *in situ*, mediante la ricircolazione di acqua ricca di donatore di elettroni, è stata quindi verificata attraverso la determinazione quantitativa dei microorganismi dechloranti prima e dopo l'avvio del test pilota. In particolare in Figura 11 si riportano le concentrazioni del biomaker della dechlorazione riduttiva (*Dehalococcoides mccartyi*, Richardson,

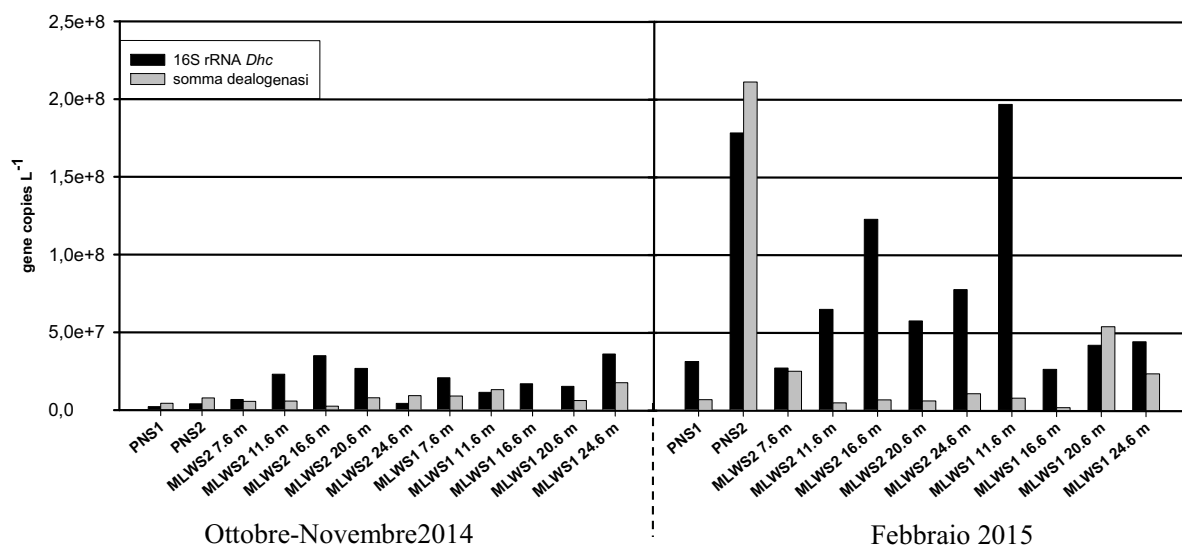


Figura 11 – Andamento della concentrazione di batteri dechloranti in vari punti di monitoraggio nel tempo

2013 e Dulhamel et al., 2004) nei campioni di acqua di falda prelevati in vari punti di monitoraggio del test pilota durante la fase di start up del test (ottobre – novembre 2014) e dopo quattro mesi di funzionamento (febbraio 2015). PNS1 e PNS2 corrispondono a campionamenti sulle correnti emunte dai due strati a diversa permeabilità mentre con MLWS si indicano i campioni prelevati dai piezometri multilivello di monitoraggio realizzati nell'intorno del pozzo GCW. L'analisi quantitativa del biomaker della dechlorazione riduttiva, eseguita mediante real time qPCR (Polymerase Chain Reaction), sono state condotte presso i laboratori dell'IRSA-CNR (Istituto di Ricerca sulle Acque-CNR).

#### 4. DISCUSSIONE

I risultati degli esperimenti di microcosmo hanno fornito interessanti informazioni sui processi di Attenuazione Naturale in corso nell'acquifero contaminato in esame e sulla possibilità di accelerare processi di biorisanamento, ossia la reazione di degradazione biologica dei solventi clorurati, mediante l'aggiunta di ammendanti donatori di elettroni. L'andamento della concentrazione di solventi clorurati pressoché costante nei microcosmi di controllo, rappresentativi delle condizioni naturalmente presenti in falda, indica che il potenziale degradativo naturale delle popolazioni batteriche indigene non è efficace nello svolgere la dechlorazione riduttiva senza l'aggiunta di donatori di elettroni nel mezzo di reazione. Il profilo quasi costante dei solventi clorurati è anche una indicazione della buona tenuta del sistema che non mostra perdite rilevanti per tempi lunghi e nonostante sia stato sottoposto a numerosi prelievi. Questi ultimi giustificano l'andamento solo leggermente decrescente dei profili temporali. D'altra parte, dall'andamento della concentrazione dei solventi clorurati nei microcosmi ammendati con PHB e con lattato risulta evidente come, dopo un periodo di latenza di circa 30-40 giorni dovuto alla presenza di altre popolazioni naturalmente presenti nell'acqua di falda (ragionevolmente batteri solfato-riduttori), in presenza del donatore di elettroni si attiva il processo di dechlorazione riduttiva ed i composti clorurati di partenza sono degradati fino ad etilene (conversione praticamente quantitativa osservata nei microcosmi ammendati con PHB e con lattato).

Il PHB costituisce un substrato che, fermentando attraverso l'azione di microrganismi naturalmente

presenti nell'ambiente, produce acido butirrico e acido acetico (quest'ultimo dall'ulteriore degradazione dell'acido butirrico, con formazione di idrogeno molecolare). Sia l'acido acetico che l'idrogeno molecolare sono in seguito utilizzati dai microrganismi dechloranti autoctoni (presenti nel sito) come donatori di elettroni sostenendo la dechlorazione riduttiva.

Tali risultati, confrontati con il test di controllo, hanno quindi suggerito la possibilità di stimolare *in situ* la dechlorazione riduttiva biologica da verificare attraverso l'esecuzione di una prova pilota alla scala di campo.

Dalla conduzione per circa un anno del test pilota sono emerse alcune importanti informazioni. La circolazione indotta tra le zone a bassa ed alta permeabilità dal pozzo-GCW consente all'acqua di attraversare effettivamente le zone a bassa permeabilità, zone queste che non risulterebbero influenzate da un tradizionale sistema di emungimento, caratterizzato da un flusso preferenziale nelle zone ad elevata permeabilità con bypass delle zone a tessitura più fine. Confrontando le concentrazioni di contaminanti associate alle correnti di acque emunte dalle due diverse porzioni di acquifero risulta molto evidente come la porzione di acquifero a minore permeabilità rappresenti la principale sorgente residuale di CAHs attiva.

Per una migliore comprensione dell'effetto positivo della ricircolazione nelle zone a bassa permeabilità cariche di contaminanti può risultare utile stimare le masse "potenzialmente" estraibili dagli orizzonti a diversa permeabilità e le corrispondenti portate massiche. La stima è stata effettuata considerando le portate medie di emungimento e le concentrazioni medie di solventi raggiunte nelle due correnti emunte, nell'ultima parte di conduzione del test pilota, come ricavabile dai grafici riportati in Figura 8 (Tabella 1).

Tabella 1 – Confronto masse emunte dalle zone a diversa permeabilità

Pompa profonda (zona trasmissiva)	Pompa intermedia (zona bassa permeabilità)
Concentrazione media solventi $\approx 100 \mu\text{g L}^{-1}$	Concentrazione media solventi $\approx 30000 \mu\text{g L}^{-1}$
Portata emunta pompa profonda $\approx 2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	Portata emunta pompa intermedia $\approx 0.35 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$
Portata Massica emunta = $200 \text{ mg h}^{-1} = 4.8 \text{ g d}^{-1} = 1.75 \text{ Kg y}^{-1}$	Portata Massica emunta = $10500 \text{ mg h}^{-1} = 252 \text{ g d}^{-1} = 92 \text{ Kg y}^{-1}$

Seppure con portate volumetriche significativamente inferiori si osserva come le masse mobilizzate dalla zona meno permeabile appaiono quasi due ordini di grandezza superiori a quelle corrispondenti alla zona più trasmissiva dell'acquifero. Le dinamiche di flusso indotte dal pozzo GCW, per un effetto fisico/meccanico, favoriscono chiaramente la mobilizzazione dei contaminanti adsorbiti/intrappolati nella matrice solida diminuendo così, potenzialmente, i tempi di esaurimento (di bonifica) delle frazioni intrappolate nelle zone a minore permeabilità, ovvero le sorgenti secondarie persistenti a lento rilascio che risultano poco influenzate dalla azione di pompaggio tradizionale.

Inoltre, il Ferro zero-valente, creando un ambiente riducente, permette di attuare una efficace dea-logenazione riduttiva per via abiotica degli idrocarburi alifatici clorurati. Se si esclude un periodo di riassetto del sistema (evidenziabile in Figura 9) conseguente ad una modifica delle condizioni operative, gli abbattimenti di entrambe le sostanze clorate, associabili alla azione del ferro zerovalente contenuto nel reattore esterno, sono sempre significativamente superiori al 90% ed il ricircolo di acqua trattata caratterizzata da basse concentrazioni di solventi clorurati favorisce la continua mobilizzazione dei contaminanti dalle sorgenti secondarie attive mantenendo sempre elevato il salto motore per il trasferimento di materia.

I dati di campo hanno anche evidenziato come il reattore contenente PHB ha consentito la produzione continua di donatori di elettroni disciolti nell'acqua che attraversa l'unità di trattamento. L'acido acetico e l'acido butirrico, come atteso considerando il pathway degradativo del PHB (Aulenta et al., 2008), sono stati i prodotti della fermentazione del polimero contenuto nel reattore all'interno dell'unità di trattamento per la presenza "ubiquitaria" di microorganismi in grado di fermentare il polimero. Nel corso del test pilota, la concentrazione di acido acetico risulta sempre maggiore rispetto alla concentrazione di acido butirrico, il che conferma la presenza di idrolisi e conseguente fermentazione acida del polimero. In particolare, la velocità di fermentazione del PHB è risultata direttamente correlabile alla portata di acqua che veniva ricircolata nel reattore, ossia al tempo di residenza idraulico nel reattore. La produzione degli acidi è quindi operativamente modulabile con la regolazione della portata passante per il reattore con opportuni sistemi di by-pass.

Per verificare l'effetto della distribuzione del donatore di elettroni in falda, sono state coordinate altre attività sperimentali in collaborazione con l'IRSA-CNR per determinare/caratterizzare i batteri dechloranti presenti nei campioni di acqua di falda in funzione del tempo di esercizio del sistema. La presenza dei microrganismi *Dehalococcoides* nei campioni di acqua di falda prelevata prima dell'avvio del test conferma la potenziale attività dechlorante naturale nel sito, già evidenziata nello studio di microcosmo. L'aumento di alcuni ordini di grandezza della concentrazione del biomaker della dechlorazione riduttiva nei campioni prelevati dopo 4 mesi di funzionamento dell'impianto pilota evidenzia chiaramente come la ricircolazione del donatore di elettroni in falda stimoli in modo significativo la crescita dei microrganismi dechloranti, suggerendo quindi il sostegno della degradazione biologica *in situ* al complessivo processo di rimozione dei contaminanti dalle sorgenti residue in falda.

## 5. CONCLUSIONE

I test di microcosmo condotti in scala di laboratorio indicano che nelle matrici contaminate del sito in esame sono naturalmente presenti i microrganismi dechloranti in grado di effettuare la dechlorazione riduttiva dei solventi clorurati e che la disponibilità di donatore di elettroni rappresenta il fattore limitante della dechlorazione riduttiva biologica. Con aggiunta di PHB o lattato, infatti, è stato possibile accelerare in modo molto significativo la conversione dei composti di partenza (CAHs) e soprattutto è stato possibile ottenere una conversione pressoché completa fino ad etilene, composto non tossico.

Il test pilota progettato ed installato ha verificato la possibilità di aumentare in modo significativo la mobilizzazione dei contaminanti e la loro rimozione oltre che la distribuzione efficace del donatore di elettroni in falda. L'uso del GCW, a differenza dei sistemi tradizionali di iniezione/pompaggio, ha consentito l'emungimento di acqua dagli strati a bassissima permeabilità mobilizzando i contaminanti (DNAPL residuale) intrappolati/adsorbiti in tali zone.

È stato possibile veicolare nell'acquifero donatori di elettroni in fase disciolta mediante la fermentazione in continuo del polimero PHB contenuto nel reattore incluso nel modulo di trattamento esterno. La ricircolazione dei donatori di elettroni ha chiaramente stimolato la attività biologica dechlorante

in falda come verificato dal significativo aumento nella concentrazione di microrganismi dechloranti in falda nel corso del test. Infine, il sistema di trattamento esterno con Ferro zerovalente ha consentito la rimozione significativa delle concentrazioni di contaminanti nelle correnti emunte dalla falda contaminata.

Gli ottimi risultati ottenuti nel corso della sperimentazione, dal laboratorio alla prova pilota su campo, hanno consentito di supportare una scelta progettuale definitiva che prevede, per l'intervento in piena scala, la realizzazione di un numero di moduli GCW-trattamento esterno sufficienti a determinare la bonifica della intera sorgente di contaminazione identificata. Il progetto è attualmente in fase di elaborazione.

## 6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Anderson M.R., Johnson R.L., and Pankow J.F. (1992) Dissolution of dense chlorinated solvents into ground water: 1. Dissolution from a well-defined residual source. *Ground Water*, 30(2), 250-6.
- Aulenta F., Majone M., Verbo P. and Tando V. (2002) Complete dechlorination of tetrachloroethene to ethene in presence of methanogenesis and acetogenesis by an anaerobic sediment microcosm. *Biodegradation* 13., 411-424.
- Aulenta F., Pera A., Petrangeli Papini M., Rossetti S., Majone M. (2007) Relevance of side reactions in anaerobic reductive dechlorination microcosms amended with different electron donors *Water Res* 41(1), 27 -38.
- Aulenta F., Fuoco M., Canosa A., Petrangeli Papini M., Majone M. (2008) Use of poly- $\beta$ -hydroxy-butyrate as a slow-release electron donor for the microbial reductive dechlorination of TCE. *Water Sci Technol*, 57, 921-5.
- Baric M., Majone M., Beccari M., Petrangeli Papini M. (2012) Coupling of polyhydroxybutyrate (PHB) and zero valent iron (ZVI) for enhanced treatment of chlorinated ethanes in permeable reactive barriers (PRBs). *Chem. Eng. Journal*, 195-196, 22-30.
- Baric M., Pierro L., Pietrangeli B., Petrangeli Papini M., (2014) Polyhydroxyalkanoate (PHB) as a slow-release electron donor for advanced in situ bioremediation of chlorinated solvent-contaminated aquifers. *New Biotechnology* 31 (4), 377-382.
- Brennan R., Sanford R., Werth C. (2006) Biodegradation of Tetrachloroethene by Chitin Fermentation Products in a Continuous Flow Column System. *J. Environ. Eng.*, 132(6), 664-673.
- Dries J., Bastiaens L., Springael D., Agathos S.N., Diels L. (2001) Removal of mixed chlorinated ethenes and heavy metals in zero valent iron systems, *Meded Rijksuniv Gent Fak Landbouwkd Toegep Biol Wet* 66, 179-183.
- Dulhamel M., Mo K., Edwards E.A. (2004). Characterization of a highly enriched Dehalococcoides containing culture that grows on vinyl chloride and trichloroethene. *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 5538-45.
- ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), (2005). Overview of In Situ Bioremediation of Chlorinated Ethene DNAPL Source Zones. ITRC, Bioremediation of DNAPLs Team, Washington, DC, USA. <http://www.itrcweb.org/Documents/BioDNAPL-1.pdf>. Accessed September 14, 2013.
- McCarty P.L. (2010) Groundwater contamination by chlorinated solvents: History, remediation technologies and strategies. In "In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes" Eds: Stroo, H.F. and Ward C.H. Springer. New York.
- Pankow J.F., Cherry J.A. (1996) Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater: History, Behavior, and Remediation. Waterloo Press: Portland, OR, USA.
- Richardson R.E. (2013) Genomic insights into organohalide respiration. *Curr. Opin Biotechnol.* 24(3), 498-505.
- Schwille, F. (1988) Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media. Lewis Publishers, Chelsea (Michigan).
- US Environmental Protection Agency (US-EPA) (1998). Field applications of in situ remediation technologies: Groundwater circulation wells. Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office: Washington, DC: Author.
- Xiang J. and Kabala Z.J. (1997) Performance of the steady-state dipole flow test in layered aquifer. *Hydrol. Process.* 11 (12), 1595-1605.
- Volpe A., Del Moro G., Rossetti S., Tandoi V., Lopez A. (2007) Remediation of PCE-contaminated groundwater from an industrial site in southern Italy: A laboratory-scale study. *Process Biochem.* 42, 1498-1505.

## ERRATA CORRIGE

In data 29/6/2016 è stata modificata la Figura 4, e la relativa didascalia, della versione online dell'articolo: Rimozione completamente autotrofa dell'azoto: passato, presente e futuro, di Lotti T., Scaglione D., Teli A., Canziani R., Ficara E., Malpei F., Pubblicato in *Ingegneria dell'Ambiente* Vol. 1, n.1/2014, pagine 3-26.



# INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2016 è sostenuta da:

