

BARRIERA DI OSSIGENO PURO CON SISTEMA GROUND BIO₂[®] PER LA BONIFICA DELLE ACQUE DI FALDA IN UN SITO FARMACEUTICO DEL NORD ITALIA

Andrea Gigliuto¹, Piero Mori¹, Michele Remonti¹, Giorgio Bissolotti²,
Eleonora Pasinetti^{2,*}, Michela Peroni²

¹ ERM Italia S.p.A., Milano.

² SIAD S.p.A., Laboratorio di Biologia e Chimica Ambientale, Bergamo.

Sommario – Un sistema di contenimento di acque di falda contaminate, costituito da una doppia barriera di microiniezione di ossigeno puro in falda (GROUND BIO₂[®]), è stato implementato e attivato alla fine del 2014 presso un sito farmaceutico attivo del Nord Italia. Il sito era caratterizzato da elevate concentrazioni di inquinanti organici (circa 90.000 µg/l di Idrocarburi Totali e 60.000 µg/l di Idrocarburi mono-aromatici, BTEX). Il primo anno di attività *in-situ* ha dimostrato come tale tecnologia abbia permesso la crescita della biomassa indigena e l'attivazione di una biodegradazione aerobica dei contaminanti organici presenti in falda con rese prossime al 100%. La doppia barriera di ossigeno puro è costituita da 33 punti di iniezione per uno sviluppo lineare complessivo di circa 140 m e disposti in modo tale da sovrapporre parzialmente gli effetti delle due barriere in prossimità dell'area più contaminata: la barriera di monte ha lo scopo di ridurre la massa di contaminante al di sotto del settore centrale del sito, mentre la barriera di valle assicura la scomparsa dei contaminanti immediatamente a monte del confine di sito. Dopo quattro mesi di trattamento nei punti di iniezione sono stati raggiunti elevati tassi di rimozione: 100% per i BTEX e 95-100% per gli Idrocarburi Totali. Dopo sei mesi, percentuali di rimozione elevate sono state osservate anche nei piezometri di monitoraggio ubicati tra le due barriere (99%), mentre ai punti di conformità (POC) le concentrazioni sono risultate al di sotto dei limiti normativi. I dati chimici sono stati confermati anche dalle analisi microbiologiche le quali hanno indicato un incremento di 1-2 ordini di grandezza delle conte batteriche totali e specifiche. Il caso studio dimostra l'applicabilità di questa tecnologia per il trattamento dei contaminanti organici nelle acque di falda con impatti ambientali e sforzi economici molto più contenuti rispetto alle altre tecnologie disponibili (*pump&treat*, *air-sparging*, *bio-sparging*, *composti a lento rilascio di ossigeno*, ecc.).

Parole chiave: acque sotterranee, bioremediation, ossigeno puro, BTEX, Idrocarburi totali.

PURE OXYGEN BARRIER WITH GROUND BIO₂[®] SYSTEM FOR GROUNDWATER REMEDIATION AT A PHARMACEUTICAL SITE IN THE NORTH OF ITALY

Abstract – A groundwater plume containment measure, consisting of a double barrier of Pure Oxygen microinjections in groundwater (GROUND BIO₂[®]), was installed and started at the end of 2014 in a pharmaceutical production site in Northern Italy, characterized by

high concentrations of organic contaminants (approximately 90.000 µg/l of Total Hydrocarbons and 60.000 µg/l of Aromatic Hydrocarbons). The first year of *in-situ* operation showed that the technology allowed the activation of the indigenous biomass and the promotion of the aerobic biodegradation of the organic pollutants present in groundwater with yields close to 100%. The Pure Oxygen double-barrier consists in 33 injection points, with a total extension of about 140 meters, distributed at the site to determine a partial overlapping of the treatment zones in the most contaminated area. The up-gradient barrier reduces the mass of contaminants under the central sector of the site, while the down-gradient barrier ensures the finishing of the contaminant concentrations immediately up-gradient the site boundary. After four months of treatment, high removal rates have been reached at the injection wells: 100% for BTEX and 95%-100% for Total Hydrocarbons. After six months, high removal rates have been reached also at the monitoring wells between the two barriers (99%) and, at the Points of Compliance (POCs), the concentrations generally decreased below the regulatory limits. The chemical data have been confirmed by the microbiological analyses, indicating an increase of 1-2 orders of magnitude of the total counts and the specific microbial counts. The case study demonstrates the applicability of this technology for the treatment of the organic contamination of groundwater, with more limited environmental impact and financial effort compared with the other available technologies (*pump and treat*, *air-sparging*, *bio-sparging*, *slow oxygen release compounds*, etc.).

Keywords: groundwater, bioremediation, Pure Oxygen, BTEX, Total Hydrocarbons.

Ricevuto il 19-10-2016. Modifiche sostanziali richieste il 29-11-2016. Correzioni richieste il 1-7-2017. Accettazione il 15-7-2017.

1. INTRODUZIONE

Il sito oggetto di intervento è uno stabilimento farmaceutico attivo ubicato in Italia settentrionale, presso cui è stata riscontrata, a partire dal 2009, una importante contaminazione della falda acquifera, con presenza di superamenti delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) per le acque sotterranee previste dal D.Lgs.152/2006 per i parametri BTEX (con concentrazioni totali di oltre 60.000 µg/l per la somma di Benzene, Toluene, Etilbenzene e Xileni), Idrocarburi Totali e alcuni metalli pesanti (in particolare Ferro e Arsenico).

* Per contatti: Via Pasubio 5, 24044 Dalmine (BG). Tel. 035 6224342; Fax 035 035 6224340. eleonora_pasinetti@siad.eu.

Il sito è ampio circa 35.000 m², dei quali circa 10.000 m² coperti e la restante parte costituita da aree di circolazione, stoccaggio e parcheggio all'aperto.

Dal punto di vista geologico, l'area in oggetto è caratterizzata da una coltre di sedimenti originata in seguito agli episodi glaciali pleistocenici Mindel, Riss e Würm. A scala locale, la stratigrafia è stata ricostruita dai dati ottenuti dai sondaggi geognostici realizzati durante le diverse fasi di indagine ed è di seguito riassunta:

- da 0 m a 0,5÷3 m da p.c.: terreno di riporto;
- da 0,5÷3 m a circa 10÷15 m: alternanza di sabbia ghiaiosa e ghiaia con sabbia in matrice limosa;
- da circa 10÷15 m a 15÷20 m: sabbia limosa e limo sabbioso;
- tra 15÷20 m e 24÷27 m da p.c.: argilla.

Le indagini ambientali effettuate nell'area hanno intercettato la parte sommitale dell'unità idrogeologica più superficiale, il cui spessore totale è pari a 70÷80 m ed in particolare si sono limitate ad indagare la falda superficiale libera che, a livello locale, è separata dalla falda più profonda da un orizzonte continuo di argilla ubicato alla profondità di circa 15÷20 m. La soggiacenza media della falda libera presso il sito è di circa 9 m dal p.c.

Le sorgenti primarie di contaminazione sono presumibilmente legate ad attività produttive pregresse dello Stabilimento, in particolare alle attività di stoccaggio, movimentazione, utilizzo e recupero delle sostanze utilizzate come materie prime nel ciclo di produzione e degli scarti di produzione. Le indagini ambientali, eseguite dal 2009 al 2013, hanno permesso di caratterizzare l'impatto residuo a carico della matrice terreni insaturi e acque di falda, che si configuravano quali sorgenti secondarie di contaminazione.

Nel 2009 è stata elaborata un'analisi di rischio sito-specifica ai sensi del D.Lgs. 152/2006 considerando lo scenario definito dall'uso attuale commerciale/industriale del sito; sono stati inoltre considerati i recettori esterni (*off-site*), sia commerciali che residenziali. Infine, un ulteriore recettore è stato individuato nella falda, per la quale, ai sensi della normativa vigente deve essere garantito il rispetto delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) per le acque sotterranee (tabella 2 allegato 5 al titolo V del D.Lgs. 152/06 e s.m.i.) presso i piezometri rappresentativi dei Punti di Conformità (POC).

Attraverso la procedura inversa (*backward*) sono state calcolate le CSR per i terreni e le acque di

falda; dalle indagini non risultava necessario alcun intervento di bonifica.

Era tuttavia presente ai piezometri POC una situazione di generale non conformità alle CSC per la falda per i parametri BTEX, Idrocarburi Totali, alcuni composti clorurati, Ferro e Arsenico. Pertanto, nel 2014 è stato presentato un Progetto di Messa in Sicurezza Operativa della falda mediante iniezione di ossigeno puro con sistema di micro diffusione GROUND BIO₂[®], brevettato da SIAD S.p.A.

2. DESCRIZIONE DEL METODO DI INTERVENTO

Date le caratteristiche sito-specifiche nonché la tipologia di contaminazione, la *bioremediation* aerobica *in-situ* risultava la tecnologia di bonifica da perseguire.

Tra le diverse opportunità disponibili sul mercato sono state valutate le seguenti tecniche: air-sparging, bio-sparging, iniezione di composti a lento rilascio d'ossigeno (ORC) e microiniezione di ossigeno puro. Le valutazioni tecnico-economiche hanno individuato nella microiniezione di ossigeno puro la soluzione migliore e nel sistema GROUND BIO₂[®] la tecnologia da applicare. Essa è una tecnica di *bioremediation* aerobia basata sulle reazioni biotiche di degradazione di composti biodegradabili in presenza di ossigeno disciolto.

Tra i vantaggi della tecnologia scelta vi sono l'impatto organizzativo trascurabile su siti in attività, l'assenza di produzione di rifiuti, l'assenza di fenomeni di strappaggio ed i consumi energetici trascurabili; in aggiunta, oltre alle concentrazioni di ossigeno disciolto superiori e costanti nel tempo rispetto alle altre tecnologie, vi è la possibilità, vista la diffusione molecolare, di lavorare in terreni a granulometria fine. Dal punto di vista operativo il sistema è semplice da installare, gestire e monitorare (Di Nauta et al., 2011, Peroni et al., 2012, Peroni et al., 2015).

Nei siti contaminati da idrocarburi petroliferi e/o composti aromatici, a causa delle variate condizioni ossido-riduttive e dell'assenza di Ossigeno disciolto, si verificano fenomeni di lisciviazione in falda dei metalli naturalmente presenti nel terreno, ovvero la loro solubilizzazione e mobilizzazione nelle forme più ridotte. I metalli che subiscono maggiormente questo effetto sono il Ferro, il Manganese e l'Arsenico.

La tecnologia in oggetto consente di ristabilire nel tempo le naturali condizioni ossidanti dell'acquifero e, di conseguenza, induce un ritorno dei me-

talli allo stato ossidato, permettendone la riprecipitazione nel terreno.

L'iniezione di ossigeno in falda può essere applicata con differenti configurazioni:

- cortina o barriera di valle;
- cortina o barriera di monte;
- iniezione di Ossigeno in corrispondenza degli *hot spots* di contaminazione interne al sito.

La prima applicazione permette la realizzazione di attività di Messa in Sicurezza di un sito, ovvero la creazione di un barriera ad ossigeno lungo il confine di valle tale da permettere la completa biodegradazione degli inquinanti organici ed evitare la loro fuoriuscita dal sito.

La barriera viene realizzata mediante l'allineamento in direzione perpendicolare al flusso di falda di più punti di iniezione lungo il confine di valle. La distanza dei punti di iniezione viene stabilita in funzione del raggio di influenza sito-specifico della tecnologia.

In particolare, la barriera può essere realizzata secondo una configurazione a doppia fila parallela con punti di iniezione di ossigeno sfalsati in modo da sovrapporre i raggi di influenza di tutti i punti; alternativamente viene utilizzato un unico allineamento prevedendo una sovrapposizione dei raggi di influenza dell'ordine del 60-75%.

La seconda applicazione (per la mitigazione dello stato di contaminazione o la bonifica vera e propria di un sito) è basata, analogamente alla prima, sulla realizzazione di una barriera ad ossigeno puro posta a monte dell'area interessata alla contaminazione. Tale barriera ha lo scopo di creare una cortina di Ossigeno che, "attraversando" il sito determini la graduale riduzione della contaminazione del sito ad opera dei processi biodegradativi nell'acquifero, ricreando nel tempo le naturali condizioni ossidanti.

La barriera di monte, determinando la riduzione delle masse contaminanti del sito, rappresenta una valida soluzione per coadiuvare l'azione di una barriera di valle.

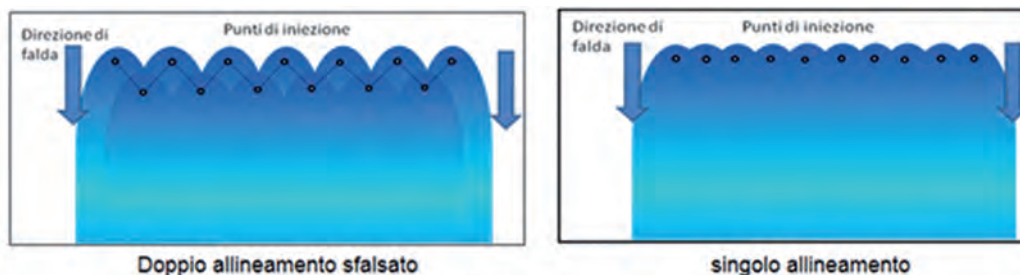


Figura 1 – Due tipologie di conformazione possibili per gli allineamenti dei punti di iniezione di Ossigeno puro

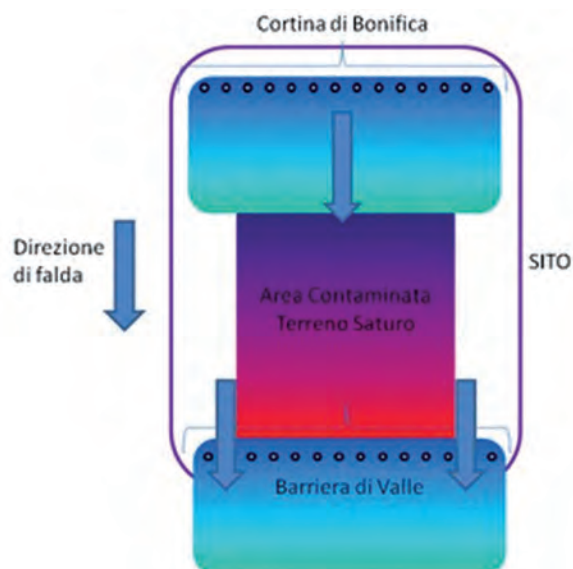


Figura 2 – Conformazione degli allineamenti in caso di applicazioni full scale

Si riporta in Figura 1 uno schema della disposizione dei punti di iniezione di Ossigeno a doppio allineamento sfalsato e a singolo allineamento, in Figura 2 lo schema della configurazione utilizzata nel caso in esame, ovvero la combinazione della barriera di valle e della cortina di monte.

In ambito di bonifica si può prevedere anche l'iniezione di Ossigeno direttamente all'interno del sito in corrispondenza delle zone di contaminazione, al fine di promuovere i processi biodegradativi dove necessario e consentire il raggiungimento degli obiettivi di risanamento. Tale applicazione può essere effettuata da sola o in combinazione con le barriere di monte e di valle al fine di ridurre le concentrazioni puntuali delle zone più contaminate e accelerare la bonifica del sito.

L'intervento di Messa in Sicurezza oggetto del presente articolo, è stato preceduto dall'esecuzione di un test di laboratorio, eseguito a maggio 2012 e successivamente da una prova pilota in campo della durata di circa due anni, i cui risultati vengono brevemente descritti a seguire. Tali attività hanno

consentito di verificare l'applicabilità nel sito della tecnologia e permesso di ricavare le informazioni utili alla progettazione dell'intervento *full scale*.

2.1. *Batch test in laboratorio*

Le prove sono state eseguite su campioni di acqua di falda e terreno saturo proveniente dal sito. Il test è consistito nella realizzazione di un microcosmo controllato, che ha permesso di simulare le attività di *bioremediation* dell'acquifero a seguito della micro-iniezione di ossigeno puro, prevista a scala di campo. Il test è stato eseguito in un reattore da 12 litri, su 1,85 kg di terreno e 10 litri di acqua di falda, con iniezione in continuo di ossigeno puro mediante diffusore microporoso inserito in un cilindro forato posizionato centralmente al reattore, con portate dell'ordine di 0,3-0,4 NIO₂/h. Il test, durato 20 giorni, ha inoltre previsto: il monitoraggio in continuo, con sonde portatili immerse nell'acqua di falda, di Ossigeno disciolto, pH, Temperatura, Potenziale redox e Conducibilità; la captazione del gas in uscita dal reattore in una colonna contenente gel di silice in cristalli per il trattamento dell'umidità e successiva colonna a carboni attivi specifici per il recupero di VOC; il mantenimento della temperatura a 15-16°C mediante incubatore frigotermostato e l'oscuramento del reattore per evitare eventuali processi di fotolisi.

L'ossigenazione del campione ha determinato una generale stimolazione della biomassa autoctona che, a fine prova, ha riscontrato un incremento di 3-5 ordini di grandezza delle conte batteriche totali, rispettivamente per il terreno e per l'acqua di falda raggiungendo valori di 10⁶-10⁷ UFC/g e di 10⁶-10⁷ UFC/ml. L'attività analitica di ricerca dei microrganismi specifici per la contaminazione in esame ha dato riscontro di una maggiore stimolazione della microflora aerobica rispetto a quella denitrificante: per il terreno le specie ossidanti si sono attestate su valori di 10⁶ MPN/g e le specie denitrificanti su valori di 10² MPN/g, per l'acqua di falda le specie ossidanti sono risultate pari a 10⁴ MPN/ml mentre quelle denitrificanti a 10¹ MPN/ml.

Per i contaminanti specifici in acqua (BTEX e Idrocarburi Totali) il test ha evidenziato una significativa riduzione delle concentrazioni fino al raggiungimento dei limiti di legge (10 µg/l per i BTEX e 350 µg/l per gli Idrocarburi Totali), a partire da valori di Idrocarburi totali di 24.500 µg/l e aromatici di circa 63.000 µg/l (Toluene 60.700 µg/l, p-Xilene 1.240 µg/l, Etilbenzene 1.110 µg/l e Benzene 90,7 µg/l).

Contemporaneamente alla riduzione dei composti organici, si è registrata la precipitazione dei metalli disciolti. In particolare, da inizio a fine test, si riscontra una riduzione del Ferro totale da circa 40.000 µg/l a inferiore 5 µg/l, del Manganese da 120.000 µg/l a 250 µg/l e dell'Arsenico da 15 µg/l a 11 µg/l.

L'Ossigeno disciolto è aumentato da valori iniziali di 4,5 mgO₂/l a valori di equilibrio di circa 20 mgO₂/l ed il Potenziale redox è incrementato dagli iniziali -47 mV a 275 mV a fine test. Il pH ha rilevato un incremento da 6,74 unità a 7,5 unità e la Conducibilità un decremento da 1.590 µS/cm a 1.050 µS/cm.

Le analisi sull'off-gas hanno riscontrato concentrazioni di gas confrontabili alla composizione dell'aria ambiente. Al termine del test il carbone attivo è stato sottoposto ad analisi in GC-MS per evidenziare eventuali volatilizzazioni di composti organici dal reattore aerobico: le analisi hanno escluso tale ipotesi.

I test respirometrici hanno confermato come il metabolismo aerobico risultasse più performante rispetto a quello anossico/anaerobico, con rese e cinetiche di rimozione dei contaminanti specifici più elevate.

Complessivamente i risultati del batch test hanno evidenziano la fattibilità del processo di biodegradazione aerobica dei contaminanti presenti nel sito in oggetto.

2.2. *Prova Pilota di campo*

A seguito dei risultati positivi ottenuti in laboratorio è stato realizzato un campo prova così strutturato: un punto di iniezione di Ossigeno, due piezometri di monitoraggio posti trasversalmente rispetto alla direzione del flusso di falda ed un piezometro ubicato a valle. Nel pozzo di iniezione è stata iniettata una miscela di gas costituita da Ossigeno puro e gas traccianti (GROUND MIX[®]) con l'obiettivo di valutare, oltre alla rimozione dei contaminanti, anche il raggio di influenza dei punti di iniezione (D'Anna et al., 2014, D'Anna et al., 2014), il campo prova ha avuto una durata complessiva di 2 anni.

Nell'intera area del test pilota si è osservato un abbattimento della contaminazione da Idrocarburi e BTEX con rese prossime al 100% in assenza di sottoprodotti indesiderati.

Le analisi microbiologiche hanno confermato la crescita della biomassa autoctona di 4 ordini di grandezza per il punto di iniezione e di uno-due ordini di grandezza nei pozzi laterali.

L'ossigenazione ha promosso anche l'ossidazione del Ferro da Fe(II) a Fe(III), co-precipitato assieme

me all'Arsenico. In particolare il Ferro totale presente secondo concentrazioni iniziali di circa 7.200 $\mu\text{g/l}$, nel corso del test è andato riducendosi raggiungendo concentrazioni inferiori a 10 $\mu\text{g/l}$. Contemporaneamente si è assistito alla graduale riduzione dell'Arsenico passato da valori iniziali di 115 $\mu\text{g/l}$ a valori finali inferiori a 5 $\mu\text{g/l}$. Nel corso del test pilota non sono stati registrati fenomeni di intasamento dell'acquifero dovuti alla precipitazione da metalli, aspetto confermato dalle elevate rese di rimozione degli inquinanti e omogeneità dei profili di Ossigeno disciolto nei pozzi di monitoraggio. In campo i fenomeni di precipitazione dei metalli non hanno interferito con la permeabilità dell'acquifero.

L'utilizzo di gas traccianti, Neon e Krypton, ha consentito di calcolare la velocità di espansione del fronte di diffusione del gas.

Complessivamente l'attività svolta nel test *in-situ* ha evidenziato come la tecnologia scelta consenta di stimolare la biomassa autoctona e di promuovere quindi la rimozione biologica degli inquinanti biodegradabili aerobicamente, Idrocarburi e BTEX, con rese prossime al 100%.

3. L'INTERVENTO DI MESSA IN SICUREZZA OPERATIVA

Sulla base dei parametri dimensionali in termini di raggio di influenza del sistema di micro diffusione e delle cinetiche di rimozione è stato progettato e realizzato un intervento di Messa in Sicurezza Operativo (MISO) del sito in esame.

Il sistema di MISO ha previsto la realizzazione di due barriere ad Ossigeno puro, così costituite:

- una barriera di monte da 15 punti di iniezione (pozzi da 4" profondi 20 m, fenestrati lungo tutto lo spessore saturo del terreno) allineati perpendicolarmente alla direzione di flusso della falda e ubicati nel settore centrale del sito; l'allineamento di monte ha lo scopo di trattare la zona di acquifero che presenta le maggiori concentrazioni di contaminanti organici, mitigando così l'apporto di contaminanti a valle;
- una barriera di valle costituita da 18 punti di iniezione, parallela alla linea di monte e ubicata circa 30 m a monte del confine di valle del sito; la linea di valle ha lo scopo di trattare i contaminanti non degradati nella linea di monte, in modo da ottenere il rispetto delle CSC, per ogni contaminante di interesse, in corrispondenza dei punti di conformità (POC) posti sul confine del sito.

Complessivamente l'estensione delle barriere è di 140 metri. Le due barriere si sovrappongono nella parte centrale del sito ove le contaminazioni risultavano maggiori. Tra le due barriere è posto un piezometro di monitoraggio a circa 30 metri di distanza dalla linea di monte e 15 m dalla linea di valle.

Il sistema installato è costituito da due apparati di stoccaggio di Ossigeno puro compresso, con relativo stadio di riduzione di pressione fino a valori di esercizio di 3 bar, da un sistema di regolazione di portata del gas mediante regolatori di flusso elettronici, dalle linee di distribuzione del gas, realizzate in tracce interrato, e dai piezometri di iniezione in cui viene effettuata la calata dei sistemi di trasferimento di Ossigeno puro in falda tramite diffusori porosi micro strutturati con porosità inferiore a 20 μm (D'Anna et al., 2015). I flussi di Ossigeno iniettati in ciascun piezometro sono pari a 1 NI/h.

4. RISULTATI DEL MONITORAGGIO IDROCHIMICO DELLA FALDA DOPO UN ANNO DI TRATTAMENTO

In Tabella 1 si riportano i parametri idrochimici medi registrati al tempo T0 (*baseline*) e dopo 13 mesi dall'avviamento dell'intervento di MISO in corrispondenza della linea di monte, della linea di valle e dei punti di conformità (POC).

I dati impiegati per l'elaborazione statistica rappresentano la media della colonna d'acqua (5-10 misure dal livello piezometrico al fondo pozzo) di ogni pozzo facente parte la linea.

Dall'analisi dei dati si evidenzia come prima dell'avviamento del sistema di micro diffusione di ossigeno l'acqua di falda in corrispondenza delle linee di monte e di valle presentasse concentrazioni di Ossigeno disciolto dell'ordine di 0,7-2,6 mgO_2/l con Potenziale redox significativamente negativo (-112/-68 mV), ad indicazione delle condizioni riducenti dell'acquifero.

Con l'avviamento del sistema di micro diffusione di Ossigeno, nei pozzi di iniezione si è registrato un generale incremento delle concentrazioni di Ossigeno disciolto ed un corrispondente incremento del Potenziale redox.

In particolare per la linea di monte si registra un incremento dell'Ossigeno disciolto fino a valori medi dell'ordine di 25 mgO_2/l e del Potenziale redox fino a valori positivi di 11 mV. Per la linea di valle si registra un incremento dell'Ossigeno disciolto fino a valori medi di 16 mgO_2/l e del Potenzia-

Tabella 1 – Dati idrochimici medi della linea di monte, di valle e dei POC al tempo T0 (baseline) e dopo 13 mesi (T13)

		Parametri	DO mgO ₂ /l	ORP mV	Conducibilità µS/cm	pH unità	Temperatura °C
Linea di monte	T0	MEDIA	0,7	-112,1	759,5	6,6	16,3
		DEV.STD.	0,70	28,86	143,65	0,36	0,39
		COEf.VAR	0,93	0,26	0,19	0,05	0,02
		N. POZZI	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
	T13	MEDIA	25,0	11,2	809,1	7,7	17,5
		DEV.STD.	10,0	37,5	428,8	0,6	2,7
		COEf.VAR	0,40	3,36	0,53	0,08	0,16
		N. POZZI	15	15	15	15	15
Linea di valle	T0	MEDIA	2,6	-68,2	848,2	7,3	16,5
		DEV.STD.	1,47	48,39	159,03	0,84	0,84
		COEf.VAR	0,57	0,71	0,19	0,12	0,05
		N. POZZI	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
	T13	MEDIA	16,2	-18,6	822,5	7,3	16,8
		DEV.STD.	8,1	37,8	140,8	0,3	0,5
		COEf.VAR	0,50	2,03	0,17	0,03	0,03
		N. POZZI	18	18	18	18	18
POC	T0	MEDIA	4,4	18,9	613,6	7,9	16,4
		DEV.STD.	0,69	74,63	206,73	0,52	0,40
		COEf.VAR	0,15	3,95	0,34	0,07	0,02
		N. POZZI	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	T13	MEDIA	1,9	23,4	736,7	7,0	16,7
		DEV.STD.	0,9	54,3	80,4	0,3	0,5
		COEf.VAR	0,44	2,32	0,11	0,04	0,03
		N. POZZI	5	5	5	5	5

le redox, pur rimanendo quest'ultimo in campo negativo: da -68 mV a -19 mV. Ai punti di conformità si osserva una sostanziale invariabilità dei parametri di Ossigeno disciolto e di Potenziale redox ad indicazione di come la cortina di ossigeno che avanza con la falda stia lavorando sulla contaminazione presente a monte.

Per il parametro pH si osserva nella linea di monte un incremento di circa 1 unità, da 6,6 unità a 7,7 unità, una sostanziale invariabilità nella linea di valle ed un calo nei pozzi di controllo da 7,9 a 7,0 unità.

Nessuna variazione di rilievo per i parametri Conducibilità e Temperatura.

Complessivamente si rileva come le condizioni dell'acquifero siano progressivamente migliorate all'interno del sito in corrispondenza dei punti di iniezione: il processo di *bioremediation* ha determinato la rimozione del 100% dei BTEX e del 95%-100% degli Idrocarburi. L'azione positiva della barriera di monte si riscontra anche negli an-

damenti delle concentrazioni degli inquinanti sito specifici nel pozzo di monitoraggio situato in posizione intermedia tra le due barriere.

In Figura 3 si osservano gli andamenti delle concentrazioni dei BTEX e Idrocarburi Totali, con la frazione pesante, durante i mesi di trattamento per il piezometro di controllo ubicato tra le due linee di iniezione di monte e di valle da T0 a T13.

Si nota come già dopo tre mesi le concentrazioni degli inquinanti siano significativamente calate da valori di circa 67.000 µg/l per i BTEX e di 92.000 µg/l per gli Idrocarburi Totali a valori rispettivamente dell'ordine di 2.900 µg/l e 3.600 µg/l; si rileva inoltre come con il procedere del tempo i BTEX abbiano raggiunto, in un anno, valori di 1 µg/l mentre gli Idrocarburi Totali permangono a valori prossimi ai 600 µg/l. Si sottolinea come gli Idrocarburi rimossi nel periodo in esame corrispondano alla frazione leggera e come la concentrazione residua corrisponda prevalentemente alla frazione pesante.

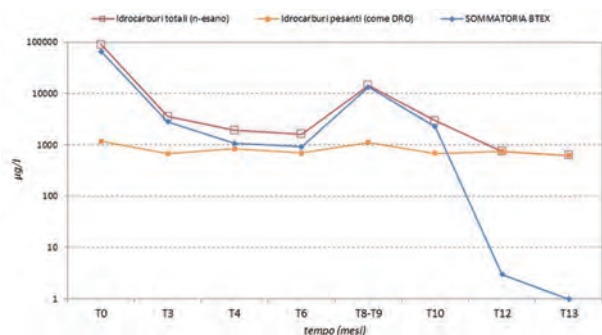


Figura 3 – Andamento delle concentrazioni di BTEX e Idrocarburi Totali con la frazione pesante, nel piezometro di monitoraggio tra le due barriere

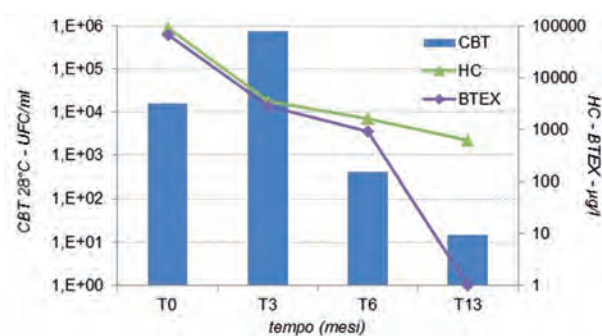


Figura 4 – Andamento delle CBT, dei BTEX e Idrocarburi Totali nel piezometro di monitoraggio tra le due barriere

Il processo di *bioremediation* viene confermato anche dalle indagini microbiologiche (Figura 4) che vedono un incremento significativo delle Conte Batteriche Totali (CBT) aerobiche di circa due ordini di grandezza nei primi tre mesi a cui segue un progressivo calo, corrispondente alla diminuzione delle concentrazioni di inquinanti organici.

L'azione positiva della combinazione degli effetti delle due barriere si riscontra nel mantenimento, a meno di qualche superamento, dei limiti di conformità ai POC.

In particolare ai POC i riscontri analitici evidenziano ampio rispetto dei limiti delle CSC ai pozzi di controllo situati ad est e ad ovest lungo il confine di valle del sito (Figure 5 e 7); presso i piezometri POC nella zona centrale del sito si rileva un significativo calo dei contaminanti sito-specifici nei primi mesi dall'avviamento delle barriere ad Ossigeno, con sporadici superamenti al T8-9 e T13 (Figura 6).

I POC a lato est e lato ovest risultano in origine i punti meno lambiti dal carico inquinante di monte e dimostrano comunque il mantenimento della con-

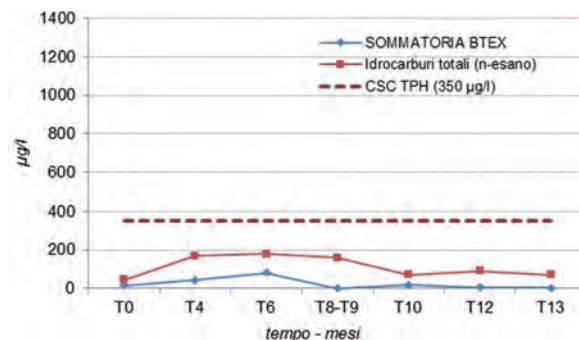


Figura 5 – Andamento delle concentrazioni di BTEX e Idrocarburi Totali presso un piezometro POC situato in zona di confine del sito (lato ovest)

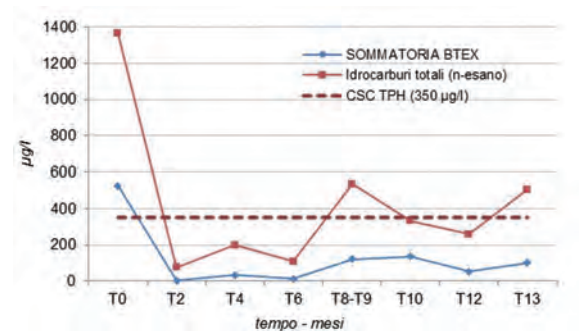


Figura 6 – Andamento delle concentrazioni di BTEX e Idrocarburi Totali presso un piezometro POC situato in zona di confine del sito (zona centrale)

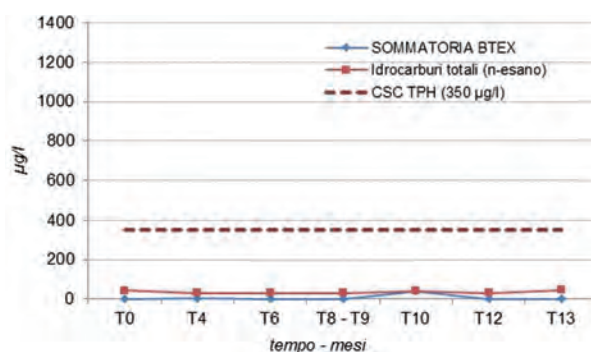


Figura 7 – Andamento delle concentrazioni di BTEX e Idrocarburi Totali presso un piezometro POC situato in zona di confine del sito (lato est)

formità. I dati del POC centrale mettono in evidenza l'effetto positivo del barrieramento con Ossigeno per la riduzione ed il contenimento del carico inquinante di monte, rilevatosi particolarmente significativo. I saltuari superamenti mettono in evidenza come siano richiesti tempi più lunghi per la rimozione della contaminazione.

Nella Tabella 2 si riportano i dati dei contaminanti specifici, BTEX e Idrocarburi Totali: si nota co-

Tabella 2 – Dati contaminanti specifici ai POC al tempo T0 (baseline) e dopo 13 mesi (T13)

Parametro	U.M.	Limiti	Lato ovest		Centro		Lato Est	
		D.Leg.152/06	T0	T13	T0	T13	T0	T13
Benzene	µg/L	1	0,1	0,1	26,1	12,1	0,1	0,1
Etilbenzene	µg/L	50	<1,0	<1,0	42	2	<1,0	<1,0
Toluene	µg/L	15	<1,0	<1,0	55	1	<1,0	<1,0
o-Xilene	µg/L		<1,0	<1,0	21	12	<1,0	<1,0
m+p-Xilene	µg/L	10	13	1,0	381	74	<1,0	<1,0
SOMMATORIA BTEX	µg/L		16,1	4,1	525	100	<1,0	<1,0
Idrocarburi totali (n-esano)	µg/L	350	45	70	1363	505	44	45
Idrocarburi leggeri (come GRO)	µg/L		45	<30	689	102	<30	<30
Idrocarburi pesanti (come DRO)	µg/L		<30	70	674	403	44	45

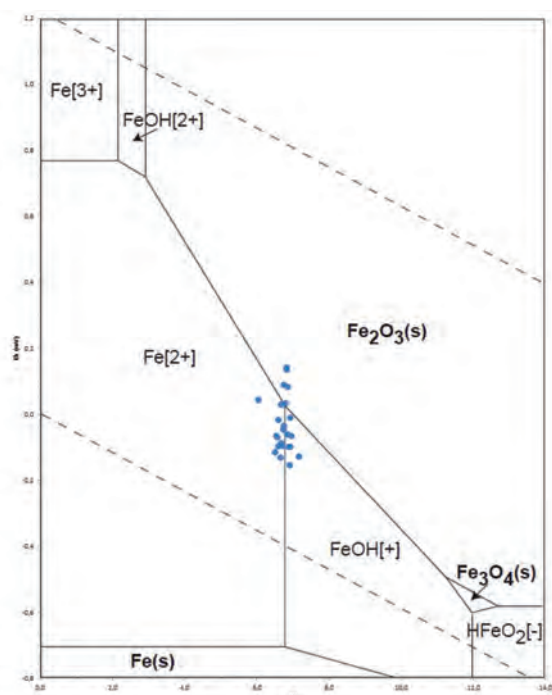


Figura 8 – Diagramma Eh-pH – Ferro dopo 12 mesi dall'avvio dell'insufflazione. I punti con Eh più elevato, nel campo della precipitazione del Ferro, sono punti di iniezione o punti di POC

me il POC lato ovest sia caratterizzato dalla presenza di Xilene, il POC centrale dalla presenza di Xilene, Toluene, Etilbenzene, Benzene e Idrocarburi leggeri e pesanti, mentre il POC lato est risulta conforme già al T0.

L'incremento significativo di Potenziale redox evidente nei pozzi di iniezione, dove cioè si sono verificate condizioni sufficientemente ossidanti, ha determinato la precipitazione dei metalli Ferro e Arsenico con benefici visibili anche a valle degli stessi e presso alcuni POC. Per esempio in un pozzo di iniezione, per il Ferro, si è osservata

la riduzione da valori di circa 16.000 µg/l a valori di 15 µg/l e in un POC da valori di 1.700 µg/l a valori di 20 µg/l.

Si riporta in Figura 8 il diagramma Eh-pH relativo al Ferro, realizzato con i dati idrochimici del sito misurati dopo 12 mesi dall'avvio dell'insufflazione. I punti caratterizzati da un Potenziale redox (Eh) più elevato, corrispondenti ad una zona del grafico per cui si ha tendenza alla precipitazione del Ferro, corrispondono infatti a punti di insufflazione o a piezometri POC.

5. CONCLUSIONI

Nella presente relazione si riportano i risultati di un anno di esercizio di un intervento di Messa in Sicurezza Operativo (MISO) mediante micro iniezione di Ossigeno puro in falda con sistema GROUND BIO₂® presso un sito industriale attivo nel Nord Italia.

Il sito oggetto di intervento è uno stabilimento farmaceutico presso cui è stata riscontrata, a partire dal 2009, una importante contaminazione della falda acquifera, con superamenti delle CSC per le acque sotterranee per i parametri BTEX (60.000 µg/l), Idrocarburi Totali (90.000 µg/l) e metalli pesanti, in particolare Ferro e Arsenico.

Si è descritto il percorso tecnico-sperimentale che ha portato alla fine del 2014 all'installazione ed avviamento di una doppia barriera ad Ossigeno puro quale intervento di Messa in Sicurezza Operativo, a seguito di valutazioni tecniche, di test di laboratorio e test *in-situ*, per confermare la validità della tecnologia scelta.

Il percorso sperimentale ha confermato la fattibilità della *bioremediation* ed ha fornito i parametri dimensionali in termini di raggio di influenza del sistema e cinetiche di rimozione, che hanno con-

sentito la progettazione e successiva realizzazione del progetto.

Sono state realizzate due barriere con 33 punti di iniezione di Ossigeno puro per un'estensione complessiva di 140 metri ed in particolare: una barriera di monte con 15 punti di iniezione, allineati perpendicolarmente alla direzione di flusso della falda e ubicati nel settore centrale del sito, ed una barriera di valle costituita da 18 punti di iniezione, parallela alla linea di monte e ubicata a monte del confine di valle del sito.

L'allineamento di monte tratta la zona di acquifero che presenta le maggiori concentrazioni di contaminanti organici mitigando così l'apporto di contaminanti a valle, la linea di valle ha lo scopo di garantire il rispetto delle CSC ai punti di conformità posti sul confine del sito.

Dall'analisi dei dati si evidenzia come prima dell'avviamento della MISO l'acqua di falda in corrispondenza delle linee di monte e di valle dimostrasse concentrazioni di Ossigeno disciolto in falda dell'ordine di 0,7-2,6 mgO₂/l con Potenziale redox significativamente negativo (-112/-68 mV) ad indicazione delle condizioni riducenti dell'acquifero. Con l'avviamento del sistema di micro diffusione di Ossigeno puro, nei pozzi di iniezione si è registrato un generale incremento delle concentrazioni di Ossigeno disciolto ed un corrispondente incremento del Potenziale redox.

Ad un anno di esercizio si rileva complessivamente come le condizioni dell'acquifero siano progressivamente migliorate in tutta l'area di influenza del sistema di iniezione. L'azione positiva della barriera di monte si riscontra negli andamenti delle concentrazioni degli inquinanti sito-specifici nel pozzo di monitoraggio situato in posizione intermedia tra le due barriere mentre, l'azione positiva della combinazione degli effetti delle due barriere si riscontra nel mantenimento, a meno di qualche superamento, dei limiti di conformità ai POC.

L'incremento significativo di Potenziale redox evidente nei pozzi di iniezione, con benefici visibili anche a valle degli stessi ed in alcuni POC, ha determinato la precipitazione dei metalli Ferro e Arsenico.

Nel pozzo di monitoraggio intermedio tra le due barriere, l'ossigenazione ha determinato rimozioni significative degli inquinanti: da valori iniziali di circa 92.000 µg/l per gli Idrocarburi Totali e di 67.000 µg/l per i BTEX a valori rispettivamente dell'ordine di 3600 µg/l e 2900 µg/l in tre mesi di tempo, per rese di rimozione del 95% circa; il pro-

cesso di *bioremediation* viene confermato anche dalle indagini microbiologiche, con un incremento delle Conte Batteriche Totali aerobiche di circa due ordini di grandezza. I BTEX hanno raggiunto, in un anno, valori di 1 µg/l mentre per gli Idrocarburi Totali le rese di rimozione si attestano al 99%, con un residuo dato dalla componente pesante.

Ai POC, i BTEX e gli Idrocarburi pesanti sono, a distanza di un anno dall'attivazione del sistema, sempre inferiori ai rispettivi limiti di legge a meno di alcuni superamenti solo in uno dei cinque punti di conformità. Tali saltuari superamenti mettono in evidenza come a monte, vi siano livelli di contaminazione significativa che richiedono tempi di intervento maggiori.

Complessivamente i risultati ottenuti in un anno di esercizio del sistema GROUND BIO₂[®] quale sistema di MISO, evidenziano l'efficacia del sistema di micro iniezione di Ossigeno puro nella promozione dei processi di *bioremediation in-situ*.

6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- D'Anna A., Gigliuto A., Bissolotti G. et al. (2014) Rimozione della contaminazione da idrocarburi in falda con sistema di microiniezione di ossigeno puro GROUND BIO₂[®]. SiCon 2014, 6-8 febbraio, Brescia.
- D'Anna A., Brutti R., Gigliuto A. et al. (2014) Micro-bubbles oxygen injection in groundwater contaminated by organic biodegradable compounds and metals. INEF, Cambridge UK.
- D'Anna A., Gigliuto A., Vaccari R., Bissolotti G., Pasinetti E., Peroni M. (2015) Bioremediation con microiniezione di ossigeno puro (GROUND BIO₂[®]) in falda: un caso di studio. Ingegneria per l'Ambiente, 2, 77-82.
- Di Nauta S., Pagliarani S., Passarino S., Bissolotti G., Pasinetti E., Peroni M., Cinque M., Ferraro P., Mancini M. (2011) Bonifica di un acquifero contaminato da idrocarburi mediante micro-diffusione di ossigeno puro. SiCon, 10-12 febbraio, Brescia
- Peroni M., Pasinetti E., Bissolotti G., Di Nauta S., Pagliarani V., Montanari A. (2012) Pure oxygen microdiffusion in groundwater: a case history. SIDISA, 26-29/06/12, Milano.
- Peroni M., Pasinetti E., Bissolotti G., Paolucci M., Benedettini M., Balducci C., Minarini G. (2015) Iniezione di ossigeno per il risanamento delle acque sotterranee. Recover Magazine, N. 32.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia la proprietà del sito per la disponibilità alla pubblicazione dei risultati ottenuti e per la sensibilità e collaborazione dimostrata durante tutta l'attività svolta. Questo articolo riprende parte di un contributo presentato a SIDISA 2016.



INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2017 è sostenuta da:

