



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 1833A -

ANNO: 2016

# **A P P U N T I**

STUDENTE: D'Angelo Deva

MATERIA: Reclamation of polluted sites - prof. Zanetti

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.  
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

# RECLAMATION OF POLLUTED SITES 1

PROF. ZANETTI

A.A. 2013/2014

Nome - Nom - Name - Vorname

Cognome - Nom de famille - Surname - Nachname

Indirizzo - Adresse - Address - Adresse

Città - Ville - City/Town - Stadt

Telefono casa - Numéro de téléphone chez vous - Phone number - Telefon

Cellulare - Portable - Mobile number - Funktelefon

E-mail - Adresse de poste électronique

Materia - Matière - Subject - Fach

Classe - Classe - Class - Klasse

Scuola - École - School - Schule

TODO LIST?

- EDIFICIO ESERC. NEGLAZIA

RUBINHO HA FATTO PERBIAI TEORUS

- CERCA SCHEMI DI ONORARIO



Le pagine di questo quaderno sono prodotte con carta di alta qualità,  
proveniente dalla gestione sostenibile delle foreste, priva di cloro elementare (ECF),  
più spesso, non trasparente, resistente a strappi e cancellature.

Devo D'Angelo

NAPL = Non Aqueous Phase Liquids  
 ↳ Non idrodissolubili, sono ca 4° fase che si aggiunge alla zona satura in caso di incidente.

Bisogna capire la densità:  
 - LNAPL = Light → si muove soprano all'aquifero  
 - DNAPL = Dense → Non si muove, ma va al fondo della falda.

⇒ La scelta di bonifica dipende dalla densità e dal sito, geologia e Temperatura.



**1. ALCANI (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>)**  
 Detti paraffine. Composti da C e H con solo legami singoli ⇒ SATURI ⇒ D. Difficile rompere legami.  
 Membri differiscono di uno H e di un C ⇒ MW = COST = 14  
 Serie di C collegati = scheletro di carbonio.  
 Non c'è limite al numero di C nella catena.

Poco reattivi, bassa attività biologica. Per n > 5, 6 ⇒ Liquidi  
 Varie strutture possibili.

- Lineare: C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>
- Ramificata: C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, n > 3
- Ciclica: C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, n > 2

Non sono periclosari e Evans



**2. ALCHENI (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)**

Detti olefine. Composti insaturi, hanno almeno un legame doppio. Tre due atomi di C. Sono usati a produrre polimeri

Se ↑ n di C ⇒ ↑ MW ⇒ Liquidi



• Cis-2-butene  

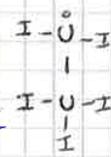
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{C} \quad \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$



**ALTRE REAZIONI DI SOSTITUZIONE**

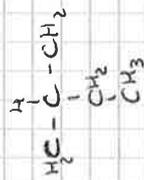
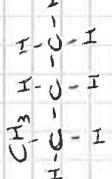
Possibili radicali di idrocarburi sostituibili:

- Gruppo metile:  $\bullet\text{CH}_3$
- Gruppo etile:  $\bullet\text{CH}_2\text{CH}_3$



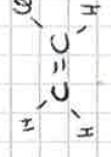
**SOSTITUZIONI:**

- Metil etano
- 1. Metil Propano
- Etil Propano



**ETENI CLORURATI**

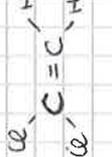
- VC = VINIL CLORURO,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$  (Cloroetano). Usato per produrre PVC (Polivinil cloruro). Stato d'ox C = -1.



A Para e Trans: odore dolce, per ottenere Tossico, cancerogeno ed infamabile.

=> Non esistono prodotti de Co usno nella fma monomero, E' solo in'intermedio.  
 PVC = stabile, molto meno penetrante del VC. E' prodotto in fma di pellet.

- 1,1-DCE = 1,1 Diodoetano,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , (1,1-Diodoetilene). C=0



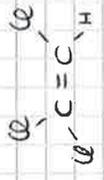
Liquido mobile, odore penetrante. Poco solubile in acqua, molto in solventi organici. Usato come co-monomero in polimerizzazioni, e x semiconduttore.

- 1,2-DCE = 1,2-Diodoetilene (1,2-Diodoetilene),  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$
- Liquido mobile, decisamente infamabile. Odore penetrante e aspro. Esistono 2 isomeri, di netto usati assieme.
- Trans 1,2-DCE
- Cis 1,2-DCE



Poco solubile in acqua (500 mg/l per cis), solubile in: etanolo, etere dietile, acetone, benzene, cloroformo. Usato come solvente ed intermedio x altri prodotti.

- TCE = Tricloroetilene,  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{HCl}$  (Trielma). C = +1



Usato in passato come anestetico, solvente di plastica, poi sostituito. Il + grande uso è stato sgrassatore x metalli. Tossico.

- PCE = Percloroetilene (Tetracloroetilene),  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  C = +2



Liquido mobile, largamente usato per la pulizia di tessuti "a secco". Eccellente solvente x materiali organici. volatile, non infamabile e molto stabile. Usato anche x sgrassare metalli.

IARC -> 2A cancerogeno (probabile cancer. x uomo). Sedativo x sistema nervoso centrale, evita inorgano con respirazione o contatto dermico (irritazione della pelle).

## IPA: IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI

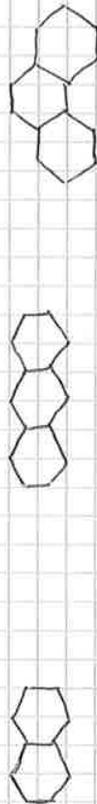
Fatti da 2 o + anelli aromatici. Non hanno sostituenti.  
 Presenti in carbone, olio e catrame petrolifero.  
 Sottoprodotti di combustione di carburanti.  
 inquinanti → Cancerogeni, Mutageni, Teratogeni  
 Solubili molto. ↑ MW ⇒ ↓ solubilità in acqua e volatilità.  
 (Solubilità in acqua ↓ di 100g x 10 anelli addizionali).

Contaminanti presenti soprattutto in suolo, sedimenti, e sostanze  
 oleose. Anche in parti colate in aria.  
 Sono fra gli inquinanti organici + diffusi.

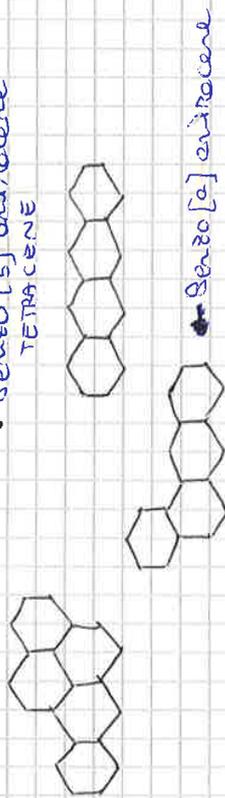
Tossicità x loro dipende dalla struttura: non tutti possono  
 essere considerati con tossicità fino a cancerogeni.

Benzo[a]pirene = primo cancerogene scoperto.  
 EPA → 7 probabili cancerogeni nuovi: benzo[a]antracene,  
 benzo[a]perilene, benzo[b]fluorantene, benzo[k]fluorantene,  
 crisene, di-benzo[a,h]antracene, indeno[1,2,3-cd]pirene.

• Nafthalene, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> • Anthracene • Fenantrene



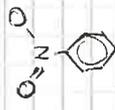
• Benzo[a]pirene, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> • Benzo[b]antracene  
 TETRACENE



## COMPUESTI AROMATICI SOSTITUITI

Tutti molto tossici, anche per piccole concentrazioni

• NITROBENZENE, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>



Olio gialla pallido, insolubile in acqua,  
 odore simile a mandorla.

Molto tossico in grandi quantità. Prodotto come precursore  
 dell'anilina. Anche usato come solvente in laboratorio.

• CLOROBENZENE, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl



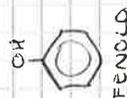
incolore, infronabile. Liquido, solvente comune  
 usato come intermedio in industria chimica.

Era usato in industria di alcuni pesticidi → DDT (ora

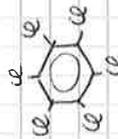
fatto con reazione con Tricloroacetatoide):



Era usato anche come precursore x fenolo:

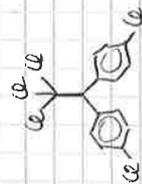


Usato in industrie come solvente ad alta T  
 di ebollizione.



1,2,4-tricloro benzene →

• DDT = DICLORO DIFENIL TRICLOROETANO



Pesticida chimico.

1972 = vietato in USA, e poi tutto il mondo.

Materia persistente, poco biodegradabile ⇒ Green problem  
 di contaminazione ancora oggi, ambiente non sic + usato.

**PRINCIPALI CONTAMINANTI ORGANICI**

Data una contaminazione, si fanno le analisi solo dei componenti che si pensa di avere. Nel caso di contaminazioni organiche, i più probabili sono:

- Olio → note ≠ composizioni possibili
- Solventi non alogenati } Alogenati = Cl (+frequente), F, I, Br
- Solventi alogenati.
- Pesticidi
- Esplosivi
- Difenili policlorurati
- Dibenzodiossine e Dibenzofurani

Olio → Ha diversa composizione a seconda di dove lo si fa. Per ottenere un prodotto dall'olio, in raffineria

ci sono 2 vie principali:

- Distillazione (fisico, dipende dalla T)
- Processi + forti.

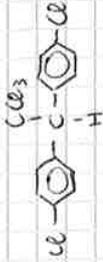
**COMUNI PRODOTTI DA OLIO**

PRODOTTO	DISTILLAZIONE	CATENA DI C	COMPOSIZIONE GENERICA
BENZINA	40-205°C	C5 ÷ C10	ALCANI, CICLOALCANI, AROMATICI
CHEROSENE	175-325°C	C12 ÷ C16	ALCANI, CICLOALCANI, ALCHENI, IPA
DIESEL	200-400°C	C15 ÷ C25	ALCANI, CICLOALCANI, IPA
GASOLIO(?)	140-400°C	C10 ÷ C25	ALCANI, CICLOALCANI, IPA, BTEX
OLIO	Residui	C20 ÷ C70	ALCANI, IPA

**PESTICIDI:**

Aerei solubiliti, volatilizzati, tossicità, stabilità, stabilità in ambiente.

- DDT
- Lindano (escluso benzene)



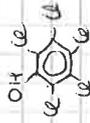
- E.T.E paratione = non ci sono atomi Cl, ma P

⇒ Biodegradabilità molto alta, non-pere nel tempo

⇒ Ha molti DDT

- Metil paratione (idem)

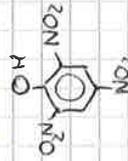
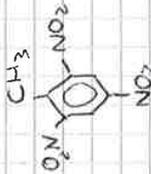
- ATRAZINA



- PCP = Pentaclore Fenolo

**ESPLOSIVI**

- TNT = Trinitro Toluene,
- Acido picrico



**ASBESTO**

Fibre:

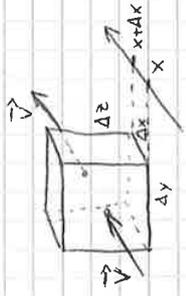
Impiego (medio vario):

SPECIE	VARIETA'	PRODOTTO	IMPIEGO (%)
CRISTOLLO	SERPENTINO	TETTI	28
ANTOFILITE	ANFIBOLO	FRENI	26
AMOSITE	ANFIBOLO	TUBIFICAMENTO	14
ATTINOLITE	ANFIBOLO	ITBALLAGGI	13
FIRETOLITE	ANFIBOLO	CARTA	6
CROCIDOLITE	ANFIBOLO	ASFALE	13
Amibestobeu			

DESCRIZIONE DI FLUSSO, LEGGI, (NETICHE)

FLUSSO NELLA ZONA VADOSA

Portiamo del flusso in un fiume, in cui è presente una sfera fissa = acqua.  
Prendiamo un  $\Delta V$  di fiume, in cui esiste ed esce una massa di acqua.



Bilancio di massa (variaz di massa nel  $\Delta V$  nel tempo):

VARIATIONE =  $\Delta M = M_{in} - M_{out}$

dove:  $\Delta M = \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \rightarrow \rho = \text{densità}$

$M_{in} = \rho \cdot v_k \cdot \Delta y \cdot \Delta z \rightarrow v = \text{velocità del fiume}$

$M_{out} = \rho \cdot v_{k+max} \cdot \Delta y \cdot \Delta z$

$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z = (\rho \cdot v_k - \rho \cdot v_{k+max}) \cdot \Delta y \Delta z$

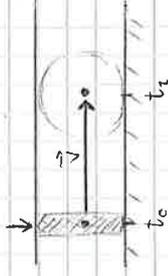
$\Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\rho \cdot v_k - \rho \cdot v_{k+max}}{\Delta x} \text{ limite } - \frac{\partial v}{\partial x} = -\rho \frac{\partial v}{\partial x} - v \frac{\partial \rho}{\partial x}$

Nel fiume:  $\rho = \text{cost} \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$

$\Rightarrow -\rho \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \Rightarrow \rho_1 v_1 = \rho_2 v_2$

PRESENZA DI UN INQUINANTE

$t_0 = 0 \rightarrow$  1. rete e coordinate de  
distolva verticalmente



$t_1 \rightarrow$  il centro di massa dell'inquinante 1. e 2. spostato

per advezione:  $x_1 = v \cdot t_1$

La "zona" dell'inquinante cambia, per diffusione

il flusso di inquinante è definito:

$$J = c \cdot v - D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

↓  
ADVEZIONE      FICK



Esempio: benzene in acqua.

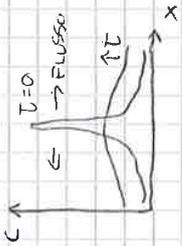
$t=0 \Rightarrow c_{benz} = 0$  (è tutto concentrato in un solo punto)

$\uparrow t \Rightarrow$  si va verso l'equilibrio (ovvero

avete  $c = m$  ogni punto)

legge di Fick: c'è un flusso in

direzione opposta alla direzione di variazione della conc.



$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$

Alla fine  $\rightarrow c = \text{avvece} \Rightarrow \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \Rightarrow J = 0$

Sostanze morganiche (metalli pesanti); la solubilità

varia anche col pH. È importante anche x certe sost.

organiche (fendi)

Solubilità e ipertossicità:  $\uparrow$  Solub.  $\Rightarrow \uparrow$  mobilità  $\Rightarrow \uparrow$  diff. corrot.

Variazioni della solubilità con la temperatura:

Se  $\uparrow T \Rightarrow$   $\left\{ \begin{array}{l} \downarrow \text{sol. per GAS} \\ \uparrow \text{sol. per SOLIDI} \\ \approx \text{sol. per LIQUIDI} \end{array} \right.$

## REAZIONI DI ACIDI

Definizione del pH macro:

$$pH = -\log_{10} [H^+]$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Condizioni neutra: pH = 7

pH < 7 ⇒ Acido

pH > 7 ⇒ Basico

• COMPOSTI POLARI BASICI



• COMPOSTI POLARI ACIDI



## POTENZIALE REDOX DELLA FASE LIQUIDA

Il potenziale redox E(V) misura la tendenza di una

reazione di ossido-riduzione:



$$\Rightarrow E(V) = E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

dove:

• n = n° di elettroni trasferiti dalla reazione

$$pE = -\log(e^-) = \frac{E(V)}{0,059} \rightarrow \text{intensità redox}$$

In base al valore di E(V), si può sapere cosa c'è nel suolo.

Se po E(V) ~ 0V ⇒ Arco:



Possibili semplificazioni:

1) Cinetica del 1° ordine:

$$b=0, a=1 \Rightarrow R = -k[A]$$

Se po immaginate nel suolo, con C<sub>0</sub> = conc. iniziale:

$$R = \frac{dC}{dt} = -kC$$

$$\Rightarrow \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = - \int_{t_0}^t k dt \Rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -kt$$

⇒ C<sub>t</sub> = C<sub>0</sub> e<sup>-kt</sup> ⇒ Decrescita esponenziale

Attenzione: alta velocità di diminuzione

Poi: ↑ T ⇒ ↓ C ⇒ ↓ R, velocità ⇒ efficienza ⇒ ↑ costi

2) Cinetica di ordine zero

$$a=0, b=0 \Rightarrow R = -k$$

$$R = \frac{dC}{dt} = -k$$

$$\Rightarrow \int_{C_0}^C dC = -k \int_0^t dt \Rightarrow C_t = C_0 - kt$$

Trend lineare, velocità di reazione costante

Cinetica di 1° ordine e<sup>-</sup> buona in molti casi reali.

Emittenti sono buone x anidride biosidica

Emittenti nodelli + composti, compostibile di ordine superiore

ne ↑ n° parametri necessari

Ordine zero: mischiando la C in vari momenti, si favorisce

breve e si ottiene il unico parametro K.

Acqua superficiale: T = 10 + 18°C (in Italia)

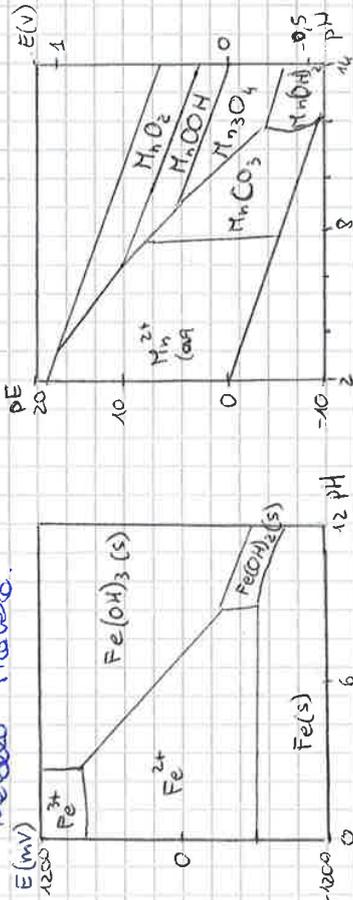
se ↑ T ⇒ ↑ K → Legge di Arrhenius: K = K<sub>0</sub> · e<sup>- $\frac{A}{RT}$</sup>

## EFFETTI DI POTENZIALE REDOX E PH

IL PH E L'E(V) DEFINISCONO LA FORMA IN CUI OGNI METALLO È PRESENTE IN ACQUA.

IN GENERALE  $\downarrow$  PH  $\Rightarrow$   $\uparrow$  SOLUBILITÀ DEI METALLI.

OGNI METALLO HA UN PROFILO, CON DIVERSI VALORI: ENTENDENDO NEI PROFILI CON PH E E(V) PRESENTI, NO DE FORMA DEL METALLO TRAVERSO.



## PARAMETRI IMPORTANTI PER L'ATTENUAZIONE

ATTENUAZIONE DI INQUINANTI IONICI

DUE TIPI DI INTERAZIONI POSSIBILI:

- Interazioni non specifiche (Van der Waals)
  - Carica superficiale permanente
  - Formazione di complessi
  - Reazioni di scambio ionico
- Interazioni specifiche (legame idrogeno)

$\hookrightarrow$  Siti attivi con carica variabile.

- Reazioni redox

- Diminuzione (legami covalenti):

IL NODO PIÙ ALTELE SUPERFICIE CONTIENE

CEC = IL NUMERO DI CATIONI (O ANIONI) CHE LA PARTICELLA DI NODO C'INGRADO DI SOSTITUIRE.

BASSO CEC  $\Rightarrow$  + FACILE PERDERE IL NODO (BONA RITENZIONE DI NG).

## ATTENUAZIONE DI INQUINANTI ORGANICI

• Degradazione chimica:

- Ossidazione

- Riduzione

- Idrolisi  $\rightarrow$  ALCUNE SOSTANZE, IN PRESENZA DI ACQUE E AQUE, SI TRASFORMANO IN ALTRE

• Degradazione biologica  $\rightarrow$  AERO/AEROBICA  
INQUINANTI INORGANICI

Proprietà importanti:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Solubilità} \\ \text{Degradabilità chimica} \end{array} \right.$

INQUINANTI ORGANICI  $\rightarrow$  Proprietà importanti

• Solubilità

• Densità ( $>$  o  $<$  acqua)

• Volatilità  $\rightarrow$  Tendenza a passare in fase gassosa (costi di Henry)

• Idrofobicità  $\rightarrow$  Area superficiale di adsorbimento (riferita a facile

• Biodegradabilità  $\rightarrow$  da gestire, ma dipende dalla sorgente.

Sostanze biodegradabili = difficili x biodeg.

• Degradabilità chimica  $\rightarrow$  peggio di bio, sto. si aggiungono composti.

$\Rightarrow$  Influenza la sostenibilità della bonifica (economico, oltre che ambientale)

#### 4. ASSORBIMENTO

Acqua liquida va a contatto con fase solida, parte dell'ng. può passare in fase solida, 2 meccanismi:

- Adsorbimento = deposizione superficiale.
- Forze elettrostatiche (forono fisico) o reazioni chimiche.
- Assorbimento = inquinante entra nelle porosità della solido. Dev'essere forte affinità col C.

Meccanismo + Costo di Adsorb, nel dimensionare di particolare solido  $\Rightarrow$  T Tempo

$\Rightarrow$  Succede dopo un certo tempo da incidente, ma se ha luogo può diventare difficile/impossibile rimediare.

#### 5. ASSORBIMENTO

Funzione di Koc = coeff. di ripartizione del carbonio organico, che è funzione di Kow = coeff di ripartizione ottanolo/acqua, valore di idrofobicità delle sostanze.

- $\log Koc < 2,5 \Rightarrow$  Buona tendenza all'adsorbimento
- $\log Koc = 2,5 \div 4 \Rightarrow$  Moderata
- $\log Koc > 4 \Rightarrow$  Alta

$\log Koc = a \cdot \log Kow + b$

#### 6. BIODEGRADAZIONE $\rightarrow$ Simile in base alla struttura

chimica della sostanza:

- Struttura ramificata = meno biodegradabile
- Molecole a catena corta = meno biodegradabile

- Idrocarburi saturati = meno biodegradabile

Pesticidi, bifonili, solventi poliaromatici,  $\rightarrow$  Meccanismo di degradazione + efficacia di degradazione riduttiva.

#### 7. PROCESSI ABIOTICI

Istridisi più veloce istruita in base a struttura chimica della sostanza.

Sostanze che di solito fanno idrolisi: esteri, alometani, ---

#### BIOREMEDIATION

Requisiti per l'applicazione:

- inquinanti = composti organici. Serve avere un'idea di quali inquinanti sono presenti. Ades  $\rightarrow$  potenziale redox
- Batteri presenti o microorganismi. Fabbisogni:
  - pH = 6-8
  - T = 10-50°C per lavoro, 0-60°C per sopravvivenza
  - umidità  $\gg$  20-30% (facile ↑, se necessario)
  - Nutrienti in quantità minima (facile assicurarli)

Difficile modificare T e pH.

- Verificare: metodi pesanti, noli e acqua nell'ambiente.

#### DEFINIZIONI:

- Biodegradazione = degradazione di composti organici per mezzo di microrganismi, enzimi e piante.

## BIO DISPONIBILITÀ

Dipende dalle strutture (giò detta)

- Composti aromatici = meno biodegradabili, che neppure l'apertura degli anelli  $\Rightarrow$   $\uparrow$  difficoltà se  $\uparrow$  n° anelli.
- Composti + solubili  $\Rightarrow$   $\uparrow$  biodegradabilità
- Presenza di atomi di Cl  $\Rightarrow$   $\downarrow$  velocità di biodegradazione

## FASE SOLIDA: SUOLO

Suolo è composto da materia organica (perlo più nella parte superficiale) e inorganica:

- Parte Organica: prodotti trasformati (humus) ed inalterati. Indicata da:  $fac = \frac{\text{Materia Carbonio Org.}}{\text{Materia Tot.}}$
- Parte inorganica = per lo più inalterata.
  - Minerali primari: quarzo, mica, anfibioli, feldspati.
  - Minerali secondari = derivati da degradazione fisica e chimica dei primari. Dimensione tipica  $< 2 \mu m$ .
  - Silice (caolinite, illite, montmorillonite, ...), ossidi ed idrossidi di ferro e alluminio.

Parte organica: 1-3 composti da catene C + legami nel

suolo sono: Acido fulvico, Acido umico, Urtico

Distribuzione granulometrica della particella = me delle particelle da fare:

Particelle piccole  $\Rightarrow$  ARIA CEC  $\Rightarrow$  Trova molti nutrienti qui  
Particelle grandi  $\Rightarrow$  C. Trova solo poco nutriente.

## PARAMETRI DEL SUOLO

• Superficie specifica:  $A_s = S/V \left[ \frac{m^2}{m^3} \right]$

dove: V = del campione di suolo

• Densità apparente:  $\rho_g = \frac{M_{tot}}{V}$

dove:  $M_{tot}$  = massa totale secco di solido

• Densità della fase solida:  $\rho_s = \frac{M_{tot}}{V_s}$

dove:  $V_s$  = volume della fase solida

Esempi di valori:

Silice:  $\rho = 2,65 \frac{kg}{dm^3}$

Frazione organica:  $\rho \approx 1 \frac{kg}{m^3}$

• Porosità totale:  $n = \frac{V_v}{V}$ ,  $V = V_v + V_s$

• Contenuto d'acqua:  $\theta = \frac{V_w}{V}$ ,  $0 \leq \theta \leq n$ ,  $V_v = V_w + V_{v, a}$

• Saturazione:  $s_w = \frac{V_w}{V_v}$ ,  $0 \leq s_w \leq 1$

PERMEABILITÀ INTRINSECA  $k_i$  [ $m^2$ ]

Caratteristica intrinseca del mezzo solido, indice della capacità di lasciar passare attraverso da un fluido generale.

Dipende da dimensione e forma delle particelle.

$\downarrow k_i \Rightarrow \downarrow$  passaggio di fluidi.

Zone vadose  $\rightarrow$  c. sono 2 fluidi:

•  $k_g = k_i \cdot k_{rg}$   $\rightarrow$  permeabilità del terreno al gas

$k_{rg}$  = permeabilità relativa del terreno al gas



b- Invenzioni geofisica preliminare = individuazione delle

anomalie nel sottosuolo, indice di possibile contaminazione

c- Base STATISTICA: si fanno griglie di campionamento

sistematico, o si individuano punti casuali nell'area:



d- Campionamento stratificato:

utile con nuclei caratteristiche e a varie profondità:



e- Cluster sampling: faccio campionamenti preliminari, ed infitisco in zone dove Trovo anomalie.



MINIMO NUMERO DI CAMPIONAMENTI

Previsto da legge italiana: magni punto, ci sono campionamenti a varie profondità, e comunque fo varie analisi:

=> Grande complessità procedurale

- Sudo: Area [m<sup>2</sup>] = { <math> < 10.000 </math> } => Punt. = { > 5 }  
 { 10.000 - 50.000 } { 5 - 15 }  
 { 50.000 - 250.000 } { 15 - 60 }  
 { 250.000 - 500.000 } { 60 - 120 }  
 { > 500.000 } { > 120 }  
 => 2.000 - 10.000 m<sup>2</sup>
- Acqua: Area [m<sup>2</sup>] = { <math> < 50.000 </math> } => P. ezemplari = { > 4 }  
 { 50.000 - 100.000 } { > 6 }  
 { 100.000 - 250.000 } { > 8 }  
 { > 250.000 } { > 1.000 - 25.000 m<sup>2</sup> }

CAMPIONAMENTO DEL SUOLO -> 2 Metodi:

- Perforazione continua -> fide senza acqua x evitare variazioni delle concentrazioni => T diff. corto.

Sono estratte le carote.

- Direct push (vedi pag 64)

CAMPIONAMENTO DEL GAS

• ATTIVO = sistemi di pompaggio

- Analisi di campo: { KIT colorimetrico

STRUMENTI: gas cromatografico, PID, FID

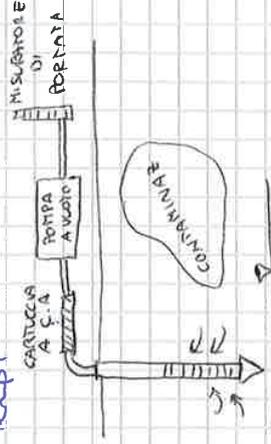
- Analisi di lab: { gas

Materiali assorbente

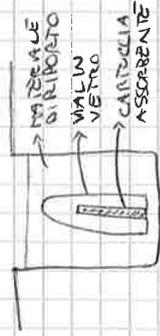
• Passivo = migrazione dell'ingrediente

- Analisi di laboratorio x rete di materiali assorbenti

Esempi



SISTEMA ATTIVO



SISTEMA PASSIVO

• LIVELLO I: - Parametri conservativi (Generici del Sito)

- pochi dati di caratterizzazione

Semplice confronto con valori da Tabelle.

• LIVELLO II: - Parametri sito-specifici

- più dati di caratterizzazione
- Equazioni analitiche

Ritornato in Italia. I valori inseriti nelle equazioni analitiche

sono conservativi.

• LIVELLO III: - Parametri sito-specifici

- più dati di caratterizzazione
- Equazioni numeriche

Modelli complessi, servono molti dati. Non usati in Italia.

Italia → Analisi di rischio e vuoto x determinare gli

obiettivi di bonifica, oltre che rischio x eventi umani.

ANALISI DI RISCHIO - LIVELLO I

Serve determinare:

- Sorgente d'inquinamento nota
- Potenziali ricettori on-site

- Il modo in cui i ricettori entrano in contatto con l'inquinamento

PRO: + Servono solo la caratterizzazione iniziale e la posizione

degli obiettivi

+ Analisi economiche

CONS: - Risultati estremamente conservativi

ANALISI DI RISCHIO - LIVELLO II

Serve tutto ciò che c'era in livello I, in più:

- Parametri sito-specifici
- Ricettori on-site e off-site

PRO: + Analisi, + dettagliata e precisa

CONS: - Servono parametri sito-specifici

- Più costosa

ANALISI DI RISCHIO - LIVELLO III

Tutto le procedure, in più: modelli numerici x simulare destino e dispersione (⇒ servono specialisti)

PRO: + Analisi, + dettagliata e precisa

+ Analisi fatta anche in funzione del tempo

CONS: - Servono + parametri sito-specifici

- ↑↑ costo.

ANALISI DI RISCHIO DIRETTA E INVERSA

• Diretta (Forward)

SORGENTE DI CONTAMINAZIONE → MODELLI DI DESTINO E TRASPORTO → CONTAMINAZIONE AI RICETTORI

Valori negli impianti ↓

• Inversa (Backward)

Rischio detto da legge → Applico modelli inversi ed

otengo le concentrazioni da mantenere nel sito x avere

al max Take Risk

Si voluta il rischio ↓

- Caratterizzazione del background:  $K$ ,  $\rho$ ,  $\text{paraffina}$ ,  $\text{umidità}$ ,  $\text{pH}$ ,  $\text{foc}$ ,  $T$  dell'acquifero, bulk density, ...

Sono le crete del sito non inquinato: m bonifico, non in altro scendere sotto Tol. valore.

Questa creta deve essere anche focalizzata nell'applicazione dei modelli di trasporto e del calcolo del rischio.

Proprietà fisico-chimiche del contaminato da determinare:

$MW$ ; solubilità; tensione di vapore; Costante di Henry; coeff di partizione acqua/acqua  $K_d$  o  $K_{oc}$ ; coeff di biodegradazione del  $i$  ordine  $\lambda$ ; coeff di diffusione in acqua  $D_a, D_w$ .

Costi dei contaminanti,  $\text{mg/m}^3$ :

- inorganici: solitamente si comportano come un fero liquido miscelabile in acqua.

- Organici: max parte sono NAPLs. 2 diversi approcci:

- MADEP = Coefficiente di distribuzione tra TPH leggeri o pesanti e funzione del n° di atomi C

-  $\text{TPH}_{\text{MWG}} = 1$  TPH sono divisi in gruppi con simile mobilità nel suolo, in base ai modelli di trasporto.

## 2. MODELLO CONCETTUALE

• SCHEMI ESPOSTI (RICEVITORI).

- On site (persone frequentate l'acqua, vegetazione, ...) Off-site (ad una certa distanza dal sito contaminato)

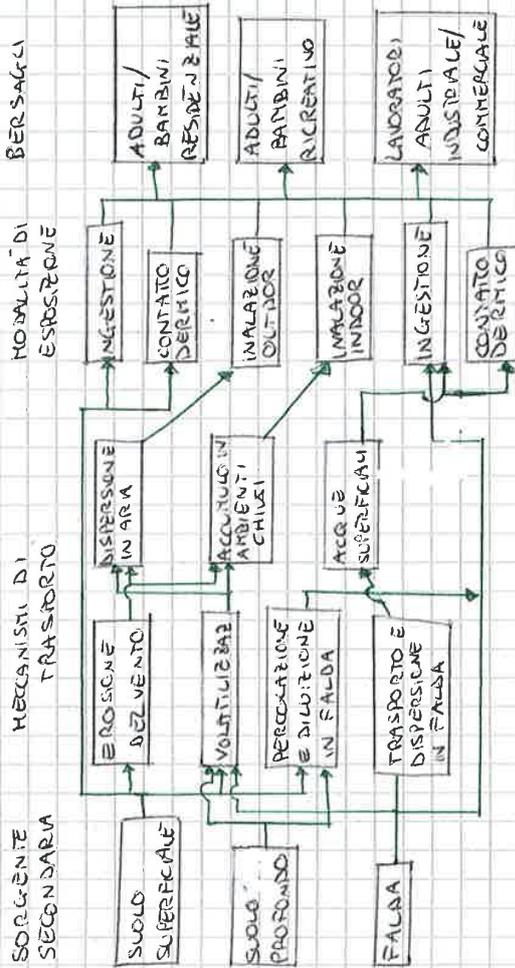
- Residenti - Adulti e bambini
- Lavoratori - per la bonifica o altro
- USO DEL SITO

Residenziale, Ricreazionale, Industriale e commerciale

- VIE DI MIGRAZIONE

Suolo naturale o altro; Acqua superficiale o sotterranea; Aria indoor o outdoor

### • MODELLO CONCETTUALE



Mechanismi di migrazione dipendono dal tipo di sorgente secondaria.

### • ASSUNZIONI PER ANALISI DI LIVELLO II

- La concentrazione dei contaminanti nel suolo è distribuita in modo omogeneo ed è costante x tutta la durata dell'esposizione => Nel modello retrospettivo, dati rappresentativi

$$\frac{C(x)}{C_{CRITICA}} = \exp\left(\frac{x}{2\alpha} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4\lambda_0 \alpha x R_0}{v}}\right]\right) \operatorname{erf}\left(\frac{S_w}{4\sqrt{\alpha x}}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{S_0}{4\sqrt{\alpha x}}\right)$$

dove:

$$v = \frac{K \lambda}{\theta_e}$$

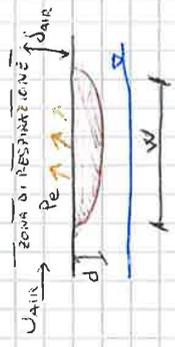
- $x$  [cm] = distanza del pozzo dalla sorgente
- $S_w$  [cm] = larghezza di sorgente in acquifero
- $S_0$  [cm] = spessore di sorgente in superficie
- $\theta_e$  [ $\frac{cm^3}{cm^3 \text{ suolo}}$ ] = porosità effettiva delle unità acquifere
- $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$  = Coeff. di dispersione dell'acquifero
- $\lambda_0 \left[\frac{1}{s}\right]$  = Tasso di degradazione del rotore x il componente i

• EMISSIONE DI PARTICOLATO DAL SUOLO SUPERFICIALE

$$PEF = \frac{P_e \cdot W}{U_{AIR} \cdot d_{AIR}} \cdot 10^3 \left[ \frac{mg/m^3 \text{ ARIA}}{mg/kg \text{ SUOLO}} \right]$$

dove:

- $W$  [cm] = Dimensione della sorgente nel suolo, parallela a direzione del vento
- $P_e$  [ $\frac{g}{cm^2 \cdot s}$ ] = Tasso di emissione di particelle
- $U_{AIR}$  [ $\frac{cm}{s}$ ] = velocità del vento sopra la superficie nella zona di min. turbolenza
- $d_{AIR}$  [ $\frac{cm}{s}$ ] = Altezza della zona di miscelazione con aria ambientale (altezza di dispersione dei soggetti, ad esempio).



- FATTORE DI VOLATILIZZAZIONE DEL SUOLO SUPERFICIALE

$$V_{FS} = \frac{2 \cdot W \cdot P_e}{U_{AIR} \cdot d_{AIR}} \sqrt{\frac{D_{EFF} \cdot H}{P_e \cdot T}} \cdot \frac{10^3}{(\theta_{WS} + K_s P_s + H \theta_{S1})} \cdot 10^3 = \frac{W \cdot P_e \cdot d}{U_{AIR} \cdot d_{AIR} \cdot T} \left[ \frac{cm^2}{kg \text{ SOIL}} \right]$$

dove:

$$D_{EFF} \left[ \frac{cm^2}{s} \right] = D_{AIR} \cdot \frac{\theta_{AS}^{3/3}}{\theta_T} + \left[ \frac{D_{WAT}}{H} \right] \left[ \frac{\theta_{WS}^{3/3}}{\theta_T} \right]$$

↳ Diffusività effettiva nel suolo della zona vegetata

- Fattore di direzione del percorso:

$$LDF[\cdot] = 1 + \frac{V_{GW} \cdot d_{GW}}{I \cdot W}$$

dove:

- $I$  = Tasso di infiltrazione nel suolo [ $\frac{cm}{h}$ ]
- $W$  [cm] = Dimensione della fonte nel suolo, parallela al flusso
- $V_{GW}$  [cm/h] = velocità di Darcy dell'acquifero
- $d_{GW} = \sqrt{2 \cdot \alpha_z \cdot W} \cdot d_0 \cdot \left[1 - e^{-\frac{I \cdot W}{2 \cdot \alpha_z \cdot d_0}}\right]$  → spessore di zona di miscelazione di acquifero
- $\alpha$  [cm/cm] = gradiente diffusivo idraulico laterale di acqua

- Modello di attenuazione nel suolo:

$$SAM[\cdot] = \frac{L_1}{L_2}$$

Hp forte: - volatilità e biodegradabilità

- Conservazione delle nemi = ogni contaminante.

• DILUIZIONE - ATTENUAZIONE LATERALE DELL'ACQUIFERO

Soluzione alla linea centrale del permeabile, in condizioni di stato stazionario:

Soluzione "Domenco", hp:

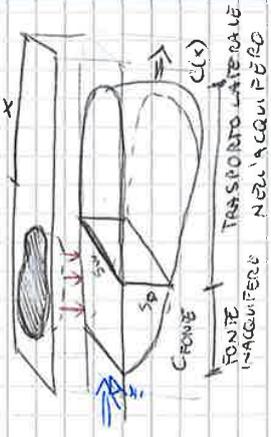
- Dominio spaziale 3D

- Decadimento naturale: cinetico del 1° ordine

- Sorgente ideale con rilanci continui

- Ammissione, dispersione idrodinamica, adsorbimento

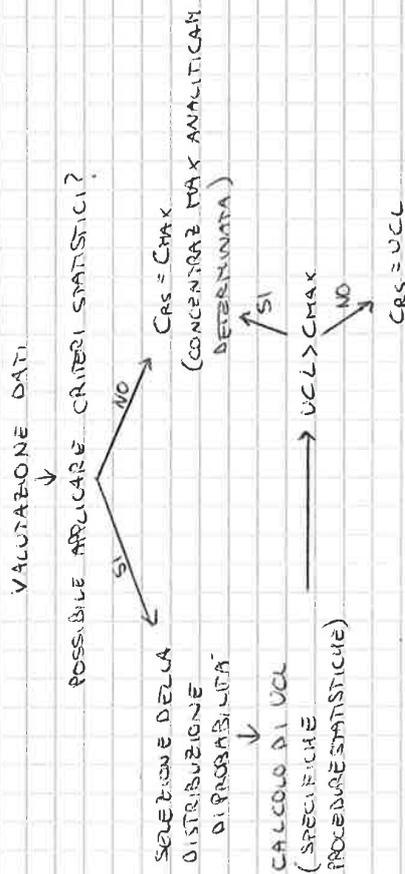
- Dispersione verticale e laterale in 2 direzioni



### VALUTAZIONE DEL SET DI DATI

Per ogni parametro, abbiamo + valori disponibili

- ⇒ Bisogna scegliere quale valore nell'analisi, il valore + conservativo (non sempre coincide con quello max)
- Si valutano:
  - n° dati disponibile da indagare sull'area:  $N \geq 10$
  - Presenza di outliers / valori non rilevati.
  - Completamento delle sorgenti distribuiti, omogeneamente



OUTLIERS = Dati non rappresentativi del set:

- Identificazione = visiva, nei valori posti dati, su un grafico
- Diminuzione dei outlier red. (da eliminare) e finiti
- Studio scientifico dell'outlier trovato

VALORI NON RILEVATI = Sotto la soglia di rilevazione

Non n. più parte valore = 0, non sarebbe reduttivo  
 ⇒ Puro parte valore = limite di sensibilità dello strumento,

Opure parte (Repeat di concorre):

- valore =  $\frac{DL}{2}$  → Se la distribuzione dei dati è normale
- valore =  $\frac{DL}{\sqrt{2}}$  → Se la distribuzione dei dati è lognormale

DISTRIBUZIONE NORMALE o GAUSSIANA

Simmetrica, valore centrale è la

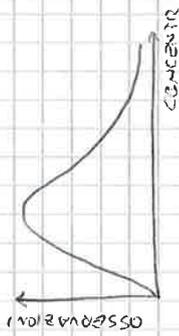
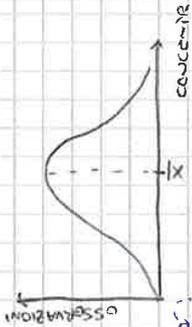
media aritmetica dei valori  $x_i$ .

Questo è la curva di densità della probabilità:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \cdot (x-\bar{x})^2\right]$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{varianza})$$



DISTRIBUZIONE LOGNORMALE

Asimmetrica, deriva dal calcolo della

media geometrica. Definita

a sinistra (valore zero), non a destra.

Definito dal parametro  $\gamma = \ln x$ :

$$f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} (\ln x - \bar{\gamma})^2\right], \quad x > 0, \sigma > 0, \text{ ecc.}$$

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \gamma_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln x_i$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\gamma_i - \bar{\gamma})^2$$

UCL = Upper Confidential Limit

→ Sono calcolati, tenendo conto di tutti i dati disponibili, anche quelli che non escedano i limiti.

Una singola sorgente può determinare diverse vie di esposizione,  
 ⇒ A seconda del sito, possono esserci diversi scenari.

### VALUTAZIONE DEL TASSO DI ESPOSIZIONE

EM = Tasso di esposizione = stima delle dosi giornaliere annue

da: soggetti. Formula generale:

$$EM = \frac{CR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT}$$

dove:

- CR = Dose giornaliera presa (atmosfera, acqua, terreno, idrata)
- EF = Frequenza di esposizione (1/y)
- ED = Durata dell'esposizione (y)
- BW = Peso del corpo del soggetto (kg)
- AT = Tempo di esposizione medio di un soggetto ad una certa attività (y)

### • CONTATTO DERMICO CON SUOLO:

$$EM = \frac{SA \cdot AF \cdot ABS \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot 365} \left[ \frac{mg}{kg \cdot d} \right]$$

dove: - SA [cm<sup>2</sup>] = superficie di pelle esposta

- AF [cm<sup>2</sup>/d] = Fattore di aderenza dermica del suolo

- ABS [ ] = Fattore di assorbimento dermico

### • CONTATTO DERMICO CON ACQUA SUPERFICIALE (BALNEAZIONE):

$$EM = \frac{SA \cdot PC \cdot EF_3 \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot 365} \frac{1}{y}$$

dove: - PC [cm/h] = coeff. di permeabilità

- EF<sub>3</sub> [1/a] = frequenza giornaliera di esposizione

### • INGESTIONE DI SUOLO:

$$EM \left[ \frac{mg}{kg \cdot d} \right] = \frac{IR \cdot FI \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot 365}$$

dove: - IR [mg/d] = Tasso di ingestione di suolo

dovete negli organismi contare anche l'ingestione di suolo ingerita (quella che entra in U)

### • INGESTIONE DI ACQUA

$$EM \left[ \frac{g}{kg \cdot d} \right] = \frac{IR_w \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot 365}$$

dove: - IR<sub>w</sub> [g/d] = Tasso di ingestione di acqua

### • INGESTIONE DI ACQUA DI SUPERFICIE (BALNEAZIONE):

$$EM \left[ \frac{g}{kg \cdot d} \right] = \frac{IR \cdot EF_3 \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT}$$

### • INALAZIONE DI VAPORI E POLVERI OUTDOOR:

$$EM \left[ \frac{m^3}{kg \cdot d} \right] = \frac{Bo \cdot EF_{90} \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot 365}$$

dove: - Bo [m<sup>3</sup>/h] = inalazione outdoor

- EF<sub>90</sub> [1/a] = frequenza di esposizione giornaliera outdoor

### • INALAZIONE DI VAPORI E POLVERI INDOOR:

$$EM \left[ \frac{cm^3}{kg \cdot d} \right] = \frac{Bi \cdot EF_3 \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot 365}$$

### CALCOLO DEL RISCHIO E DEL QUOZIENTE DI PERICOLO

Valore del rischio e funzione del bersaglio della contaminazione

⇒ I rischi da valutare sono:

- Rischio e quoziente di pericolo per la salute umana (individuale e cumulativa)
- Rischio per le acque sotterranee
- Rischio per le acque superficiali

**ANALISI DI RISCHIO: METODO INVERSO**

1. Calcolo dell'esposizione accettabile

• Concorrenza:  $E = \frac{R}{SF}$

• Tossico:  $E = HQ \cdot RFD$

Scoglie di accettabilità: AITD - specifiche ASTM:

• Concorrenza:  $LASS = \frac{TIELCR \cdot NAF}{EM \cdot SF}$

dove: TIELCR = Target Individual Excess Lifetime Cancer Risk

• Tossico:  $LASS = \frac{THQ \cdot NAF \cdot RFD}{EM}$

dove: THQ = Target Hazard Quotient

2. Calcolo della concentrazione accettabile al punto di esposizione:

$C_{acc} = \frac{E}{EM}$

3. Calcolo della concentrazione accettabile alla sorgente:

$CSR = \frac{C_{acc}}{FT}$

Se una sostanza è nei limiti di concorrenza, trovare

2 valori di CS, e prendere il + basso.

Quindi:

• Concorrenza:  $CSR = \frac{C_{acc}}{FT} = \frac{E}{EM \cdot FT} = \frac{R}{SF \cdot EM \cdot FT}$

• Tossico:  $CSR = \frac{C_{acc}}{FT} = \frac{E}{EM \cdot FT} = \frac{HQ \cdot RFD}{EM \cdot FT}$

CSR = obiettivo di beneficio → Per de-furto, occorre

conoscere tutti questi parametri

Tutto fin qui = per un singolo contaminante e 1.0 + vie

di esposizione.

Nel caso ci sono più contaminanti emersi: si calcola l'ITA per ciascuno, ed in ogni caso si sommano i risultati:

Rischio Tossico  $< 1$

Rischio Concorrenza  $< 10^{-5}$

RISCHIO PER ACQUE SOTTERRANEE

Calcolato:  $R_{cum} = \frac{C_{cum}}{CSC_{cum}} \rightarrow$  accettabile  $\Leftrightarrow R_{cum} \leq 1$

→ Rapporto tra la concentrazione del contaminante in acqua ed il limite inferiore fornito dalla legge nazionale nel punto di conformità

Punto di conformità = punto (reale o teorico) a valle dove la qualità dell'acqua va rispettata.

Deve conciderare con il prezzo usato + vicino x acqua potabile o (se non ci sono pezzi nell'area) dev'essere al limite del sito.

**5. DECISION MAKING**

5. Il confronto del rischio con le soglie (gio-dette):

• Sostanze Concorrenze:

- Individuale:  $R \leq 10^{-6}$

- Cumulativo:  $R \leq 10^{-5}$

• Sostanze Tossiche:  $HQ \leq 1$  (cumulativo e individuale)

Questo trattamento vale solo x inquinati organici.

Metalli → unico vantaggio è la loro ossidazione ⇒ ↓ mobilità, litio

Ma → legge ideale valida solo la quantità totale di metalli nel suolo, non il loro stato di ossidazione

SVE

Dato il fatto che gli idrocarburi organici possono volatilizzare

ai range di temperatura tipici nel suolo.

2 meccanismi:

- Trasferimento di massa: l'irradiazione di aria pulita in zone vadose aiuta la volatilizzazione degli idrocarburi che sono in fase disciolta o adsorbiti dal suolo

- Rimozione: il flusso di aria nitrata porta via il vapore con inquinanti, attraverso i pozzi di estrazione.

Bunch, 2 tipi di nuzione:

- Controllata dalla diffusione:

da vita ad un gradiente

- Controllata dal flusso:

vapore organico è sostituito

dall'aria che muove.

BV

Induzione di aria motore vapore, 2 premii diversi:

- Composti volatili sono trasportati via dal flusso d'aria;

- I composti biodegradabili (volatili e non) sono metabolizzati, da processi di degradazione naturale che sono situati, del flusso di ossigeno indotto nel suolo.

Vantaggio di BV rispetto a SVE: i vapori estratti saranno per lo + composti da CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ( invece di contaminati. )

5 considerazioni da fare su BV e SVE:

Principi; Test pratica; Strumenti; Monitoraggio; Chiusura.

### A. PRINCIPI

SVE = Meccanismi fisici: - Advezione

- Diffusione
- Dispersione Meccanica

BV = Meccanismo biologico = Biodeg. Aerobica.

Obiettivo = inquinati organici, che possono essere:

- Adsorbiti.
- In acqua micellizzata
- In aria micellizzata
- NAPL

EQUAZIONE DEL FLUSSO GASSOSO

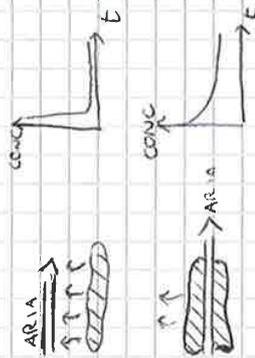
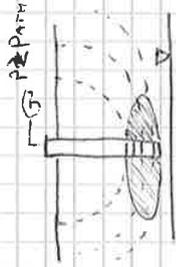
- Bilancio di massa del gas nel suolo.

$$\frac{\partial}{\partial t} (P_g \cdot \rho_g) + \nabla \cdot (P_g \cdot q) = 0$$

dove: - q = velocità di Darcy del gas

- P<sub>g</sub> = densità del gas

- ρ<sub>g</sub> = densità del suolo del gas



$$-\nabla \left( \frac{q_c - q_d \cdot \Delta c}{1} \cdot \frac{2}{3} + \frac{\Delta c}{\Delta t} \left[ c \cdot \left( \frac{g_c}{4} + \frac{M \cdot R \cdot T}{A \cdot P_c} + \frac{K_0 \cdot P \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot P_c \cdot M \cdot W} + \frac{M \cdot W \cdot R \cdot T}{P_v} \right) + \frac{M \cdot W \cdot R \cdot T}{P_v} \right] \right)$$

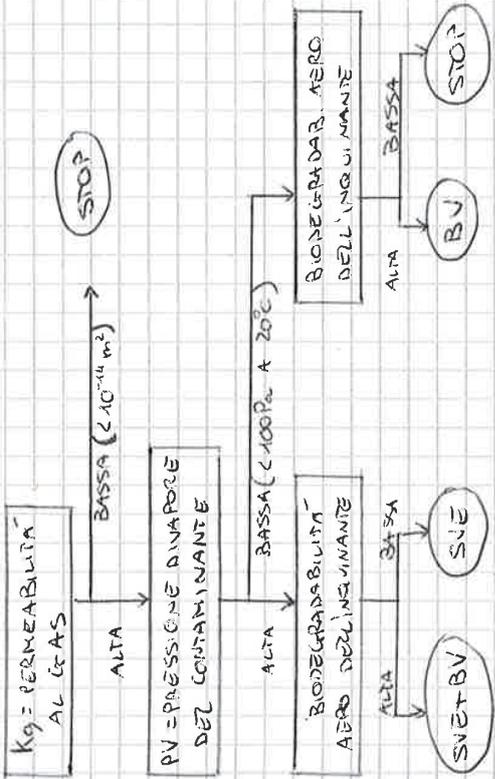
dove:

- 1 = Flusso convettivo
- 2 = Flusso diffusivo (diffusione)
- 3 = Riscaldamento/raffreddamento/Biologia
- 4 = Contaminante presente nel vapore
- 5 = Diametro macella
- 6 = Assorbito nel macella
- 7 = Libero, come MAPL

PARAMETRI FONDAMENTALI:

- Configurazione fisica: permeabilizzante, macella e profondità dei pozzi
- Parametri d'esercizio: velocità d. flusso del gas
- Fattori ambientali: T<sub>amb</sub> e P<sub>amb</sub>
- Proprietà del suolo: porosità e permeabilità del suolo al gas
- Proprietà fisiche dell'ignante: pressione di vapore, H<sub>2</sub>O, idrodurabilità, diffusione molecolare
- Biodegradabilità dell'ignante
- Proprietà della macella: concentrazione molecolare d. V ng
- Interazione suolo-ignante: coef. di part. zone.

ALBERO DECISIONALE PER APPLICARE SVE/BV



b. PILOT TEST

Necessari per dimensionare la soluzione

Si fanno 3 Test a diversi obiettivi:

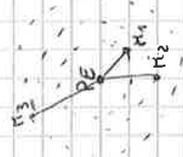
- a. Test a step di flusso:
  - => Caratterizzabili del sistema (flusso e nodi pozzi)
- b. Test a flusso costante:
  - => - Permeabilità del suolo d'ogni
  - Raggio d'influenza dei pozzi
- c. Test respirometrico

=> velocità di biodegradazione (per BV)

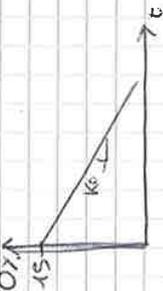
La stereotipata struttura e 3 Test è uguale

Servono due o 3 punti di monitoraggio in diverse direzioni

=> Si fanno almeno 4 buchi => investimento economico



Si mette dell'aria nel pezzo x ossigenare Po, in tappa  
 l'ossigenazione, e si monitora la capillarità del vapore nel tempo  
 All'inizio c'è un vuoto [O<sub>2</sub>]. Po, batteri degradano,  
 creando CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ⇒ Nei vapori, cioè: ↓ O<sub>2</sub>, ↑ CO<sub>2</sub>.



- CALCOLO K<sub>0</sub>
- Grafico O<sub>2</sub> vs t (per O<sub>2</sub> ≥ 5%)
- ⇒ K<sub>0</sub> = pendenza della linea

- CALCOLO R<sub>0</sub>
- $$Q_v = K_0 \cdot V \cdot \frac{\rho_c}{(209 - 5) \cdot 60}$$
- $$\Rightarrow R_0 = \left[ \frac{(209 - 5)}{100} \cdot \frac{Q_v}{\pi b k_0 \rho_c} \right]^{0.5}$$

dove  $k_0 = \left[ \frac{\%}{h} \right]$   
 $Q_v = \left[ \frac{m^3}{min} \right]$

- CALCOLO K<sub>B</sub>
- Ossidazione dell'equivalente A: A + f<sub>1</sub>O<sub>2</sub> → f<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> + f<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O
- ⇒ Incalcolo con coefficiente di riduzione, colabbe
- $$K_B = - \frac{k_0}{100} \cdot \frac{P}{RT} \cdot \frac{Q_v}{P_1} \cdot \frac{MWA \cdot 10000}{P_1}$$

- CALCOLO IL TEMPO DI BONIFICA NECESSARIO
- Dipende da K<sub>B</sub>:
- $$T_{BONIFICA} = - \frac{1}{K_B} \cdot P_n \left( \frac{C_{lim}}{C(0)} \right)$$

BV: CINETICA

Si assume un cinetico di Monod:

$$R = - \frac{K_1 C}{K_2 + C}$$

dove: K<sub>1</sub> = max. velocità di biodegradazione  
 K<sub>2</sub> = costante di biodegradazione

- Per concentrazioni medie nel nido (ipotesi):  $C \ll K_2$
- Cinetico del 1° ordine ⇒  $R = - \frac{K_1}{K_2} \cdot C$
- Per alte concentrazioni nel nido:  $K_2 \ll C$
- Cinetico di ordine zero ⇒  $R = -K_1$

Problema dei nutrienti: Nel P sono necessari, vanno aggiunti se non presenti. La quantità necessaria dipende dalla concentrazione di biomassa  $X \cdot \left[ \frac{mg \text{ biomassa}}{kg \text{ siccio}} \right]$

H<sub>p</sub>: diverse degradazioni, B biomassa non cresce molto

⇒  $X \approx \text{cost}$

⇒  $\frac{dX}{dt} = -k_d \cdot X - K_d \cdot X$  dove:  $\left\{ \begin{array}{l} K_d \approx 10 \frac{mg}{kg \cdot d} \\ Y \approx 0,5 \frac{mg \text{ biom}}{mg \text{ ma}} \\ K_d \approx 0,5 \cdot 1/d \end{array} \right.$

⇒ Determ. X, e poi ricavo i nutrienti necessari dalla proporzione:  $X \cdot N \cdot P = 100 \cdot 10 \cdot 1$

**C) STRUMENTAZIONE**

- Ventilatori
- Separazione e trattamento dell'acqua (per SVE):  
 - iniezione dell'aria, e estrazione gran quantità di umidità
- Sistema per il trattamento dei gas esalati (per SVE)
- Palletti di monitoraggio: scegliere dove e come farli
- Palletti di iniezione/estrazione:
- Dimensione e posizione dei buchi
- Numero e posizioni: Distanze tra i palletti ≈ 1,5 Rp (0Rp)

# RECLAMATION OF POLLUTED SITES 2

PROF. ZANETTI

A.A. 2013/2014

Nome - Nom - Name - Vorname

Cognome - Nom de famille - Surname - Nachname

Indirizzo - Adresse - Address - Adresse

Città - Ville - City/Town - Stadt

Telefono casa - Numéro de téléphone chez vous - Phone number - Telefon

Cellulare - Portable - Mobile number - Funktelefon

E-mail - Adresse de poste électronique

Materia - Matière - Subject - Fach

Classe - Classe - Class - Klasse

Scuola - Ecole - School - Schule

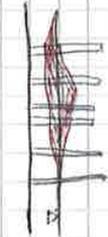


Le pagine di questo quaderno sono prodotte con carta di alta qualità,  
proveniente dalla gestione sostenibile delle foreste, priva di cloro elementare (ECF),  
più spesso, non trasparente, resistente a strappi e cancellature.

Deva D'Angelo

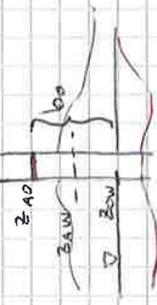
**ESTRAZIONE DELLA FASE LIBERA - BOSLURPING**

Incidente con idrocarburi => Più esercizi la fase libera  
 => Necessario manovella (alimenti gli altri inalterati sono molti)  
 1° caso da fare = piano di caratterizzazione, ottenere una  
 mappa della distribuzione di concentrazione dell'acqua  
 notevolmente.



Po: pozzi in quelle zone, x determinare la  
 spessore della fase libera.

Caso di LNAPL: nel piezometro, il nuovo  
 livello dell'acqua.



b<sub>0</sub> = altezza dell'acqua  
 z<sub>100</sub> = livello dell'acqua  
 z<sub>1000</sub> = livello della fase libera

Fase libera va rimossa, motivi:

- È agente secondario
- Dopo la sua rimozione, si rinnovano gli inquinanti disciolti
- Inibisce i fenomeni di degradazione aerobica

Applicazione del pump & treat → Troppo lento  
 Tecnologie applicabili:

- Skimmers (attimi/pennelli)
- Dual pump recovery (skimmer + pompa)
- Estirpazione bifase

LEL = Lower Explosion Limit.

Se [VO] > 0,25 LEL → Deve ↓ [VOC] => poco for  
 entrate aria x diluire.

**d) COMBUSTIONE DIRETTA**

Emersione diretta del gas ed un fiamma generata  
 da gas naturale o propano.  
 Non serve rigenerazione dei catalizzatori, e nessun  
 trattamento degli inquinanti dai gas esausti.

[VOC] < 0,25 LEL

**e) MOTORI A COMBUSTIONE INTERNA**

Combustione del gas, ne per generatore elettrico e  
 calore. C'è una valvola x comburibile in  
 ingresso ed un convertitore catalitico.

## BIO SPARGING, AERO SPARGING, PUMP AND TREAT

Traionenti per acque sotterranee, in situ.

I principi sono gli stessi di BV e SVE:

- $P_{well} < P_{atm} \Rightarrow$  Entrata di acqua = PAT

L'acqua gorga e il trattamento

- $P_{well} > P_{atm} \Rightarrow$  Iniezione di aria

Se sono pressioni  $\gg P_{atm}$ , compressione deve

vincere il livello dell'acqua e portare all'aquifero.

Dalla superficie entrano vapori  $\rightarrow$  in certi casi, sono

da raccogliere e trattare.

A seconda dell'aria iniettata, si può favorire

la biodegradazione (BS) o il trasferimento di fase

liquida  $\rightarrow$  gas (AS)

Inquinanti organici nell'aquifero possono essere:

- Aromatici, in fase solida
- Acqua micellizzata
- Anaerobica (in generale non c'è)
- Fase libera (NAPL)

Fenomeno del molding: quando l'aria ad iniettare

è aria, l'aquifero si idrata  $\Rightarrow$  Utile capere raggio.

AIR SPARGING - AS

Iniezione diretta nell'aquifero di aria atmosferica,  $\times$

Trattare gli inquinanti disciolti in acqua, in zona saturata

o nella frangia capillare.

Obiettivo: volatilizzazione degli inquinanti

Spesso è accoppiato con SVE,  $\times$  catturare gli inquinanti estratti, dalla zona satura.

SVE non è necessario nella dinamica dei vapori nel

terreno non è pericoloso per persone e strutture.

Soluzione migliore = applicata AS

alla sorgente  $\Rightarrow$  + veloce

Fase libera va sotto piano, può

creare danni.

AS può essere applicata a:

- Fase disciolta, equivalente con  $H > 100 Pa$
- Suoli con  $K > 10^{-4} m^2$  e profondità  $< 20 m$  (a causa di diff. coeff. di viscosità e pressioni dell'acqua-freata)

BIO SPARGING - BS

Sfrutto è il sito dei microorganismi di biodegradazione gli

inquinanti organici nella zona saturata

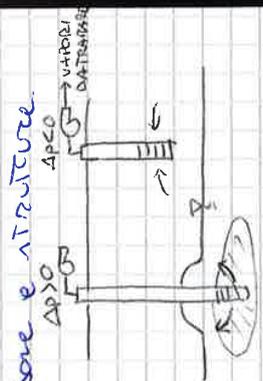
è iniettata aria con  $O_2$  e nutrienti  $\times$  attività biologica, se necessario.

Flussi d'aria ridotti sono  $< AS$  ( $\frac{1}{2} = \frac{1}{5}$ ).

Se è inquinante e non biodegradabile  $\Rightarrow$  Si può applicare piano AS e poi BS.

Parametri importanti da considerare per AS, BS, PAT

sono = a quelli visti per BV, SVE



## PRB - PERMEABLE REACTIVE BARRIER

Nuovo metodo di bonifica (solo 2 m. l'idea).

Metodo misto, bassi costi di installazione e mantenimento.

È possibile ripiegare l'area durante la bonifica.

Limiti: profondità ~ 25-30 m; Spessore 0.5-5 m

⇒ Per acque sotterranee → Depone da estratti di reattivi e assemblamento delle pareti

I costi dipendono dai parametri di progetto

2 configurazioni:

a) Generazione di un percolato.

PRB = diaframma che impedisce la

superficie, deviando l'acqua

profonda da intercettare tutte le

percolato

b) Contaminazione solo in zona vadua

⇒ Perforazione orizzontale (+compattata)

(Non c'è in Italia)

Materiale di riempimento delle PRB → 3 tipi di barriere:

1. BARRIERE CHIMICHE = basate sulla trasformazione degli

inquinanti in composti meno nocivi. Non necessitano di

rigenerazione del reagente.

La scelta della barriera dipende dal tipo di inquinanti.

Ad es., se cromo:  $Cr^{VI}$  e  $Cr^{III}$  → ione ridotti e

precipitabili ⇒ Ferro zerovalente  $Fe^0$ .

maggiore si ossida ( $Fe^2$ ,  $Fe^3$ ), rilascia  $Zn(OH)_2$ , che

precipita  $Co$  ridotta  $Cr^{VI} \rightarrow Cr^{III} \rightarrow$  solubile

Si ottengono  $K_0$  e  $K_{13}$

STRUMENTI:

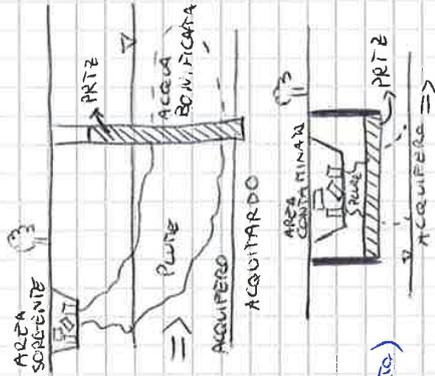
- Pomi di iniezione/estrazione

- Soffiatori

- Separazione e trattamento di acqua (per SVE)

- Sistemi a trattamento gas estratti (per SVE)

- Pomi di monitoraggio

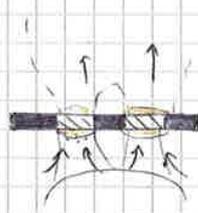
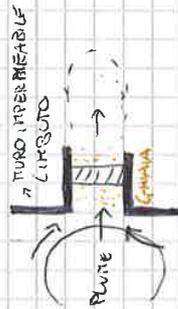
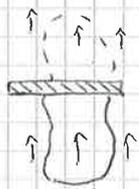


Mezzo + vuoto = Fe<sup>3+</sup> → Contaminati, trattati:

- Inorganici: {
  - Ca, As, Hg, Cd, U, Tc
  - Nitriti, Solfati
- Organici: {
  - CT = Metalli colorati
  - TCa = Etenici colorati
  - TEC = Etenici colorati
  - Nitroaromatici (INT, PDX)

CONFIGURAZIONI DELLA PRB

a. MURO CONTINUO b. FUNNEL AND GRATE



più e lungo il

muro ⇒ ↑ impermeabile vuoto ⇒ ↑ costo

⇒ Considerazioni geologiche e possibile avere un muro impermeabile, con solo alcune parti ative?

E' + complesso, no ↓ costo, xte' n. via meno materiale della PRB.

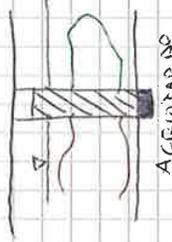
A seconda del contaminante presente, può avere diverse profondità.

• Se  $p < p_w$  ⇒ Si potrebbe non arrivare

fino all'aquifero con la PRB.

Ciò avviene se risulta che un po' di

contaminante passi sotto la PRB



⇒ Considerazioni costi/benefici, e controllo se è sufficiente monitorare la parte + grande del percolato

- Se  $p > p_w$  ⇒ Devono essere fuo di fondo, xte' e' l'idee di un po' di contaminante.

METODOLOGIA DI APPLICAZIONE DELLE PRB

6 Step da seguire:

Modello concettuale; Caratterizzazione del sito;

Test di trattabilità; Design della PRB;

Avvicinamento finale; Monitoraggio

I. MODELLO CONCETTUALE

Determinare l'adesione del trattamento PRB per un dato sito, in base alle informazioni disponibili.

Fattori importanti:

- Tipo di contaminante
- Dimensione e distribuzione 3D del percolato
- Proporzioni dell'aquifero
- Considerazioni geotecniche
- Costituitivo
- Caratteristiche del flusso di acqua sotterranea
- Gradiente dell'acqua sotterranea

- Campioni reali raccolti. Contare solo il valore di omogeneo diretto, che cambiano le condizioni in cui è posto.

Vantaggi dei batch test:

- + Tempi brevi (2-3 settimane)
- + Piccoli volumi di lavoro: nel laboratorio, e di reagenti
- + Permette di valutare il reagente migliore

Svantaggi:

- Il mixing del reattore modifica i meccanismi di trasporto
- Non valutano il reale valore di k che serve al dimensionamento dello spessore della PRB. (ste e condizioni sono troppo diverse dalle reali)

Alla fine del test, si hanno dei dati  $c(t)$ , per  $t = \text{shaking time}$ .

Applicando la cinetica del 1° ordine (come in hp):

$$\frac{dc}{dt} = kc \Rightarrow \frac{c}{c_0} = e^{-kt} \Rightarrow \ln \frac{c}{c_0} = -kt$$

Prendendo i dati nel grafico  $\ln(\frac{c}{c_0})$  vs  $t$

⇒ Si verifica che i dati, per un certo tempo sulla linea dritta ipotizzata

$$\text{pendenza della linea} = k \left[ \frac{1}{s} \right]$$

Dal k si ricava il tempo di arrivo  $t_{1/2}$  = tempo necessario per la diminuzione della concentrazione dell'inquinante fino alla metà della concentrazione iniziale.

$$\left\{ \begin{aligned} c &= \frac{c_0}{2}, t = t_{1/2} \\ \ln \frac{c}{c_0} &= -kt \end{aligned} \right. \Rightarrow \ln \frac{c_0/2}{c_0} = -kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{-\ln 2}{k}$$

Alto k ⇒ ↓  $t_{1/2}$  ⇒ ↑ efficienza di rimozione del reagente  
 Si sceglie il reagente con il valore di k + alto

### TEST IN COLONNA

Test continui, fatti nel reagente reale.

Permettono di avere un'idea della k reale che c'è nel sito

Apparato completo = colonna di perflorobleno.

Se c'è inquinante volatile, si devono

usare sistemi chiusi, x evitatore di aria

o uso dei vortici che permettono la

validazione. Si usano sistemi

flexibili (palloncini).

Si adatta la stessa portata presente nel sito, dalla legge di

Darcy:  $Q = q \cdot A$ , dove A = sezione della colonna

Vantaggi delle prove in colonna:

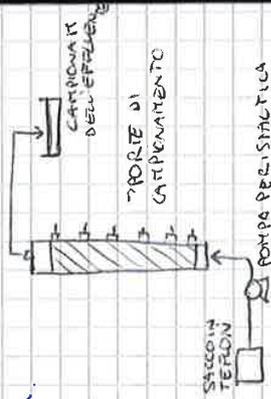
+ Condizioni dinamiche simili alle reali

+ Permette la valutazione dello spessore di PRB richiesto per

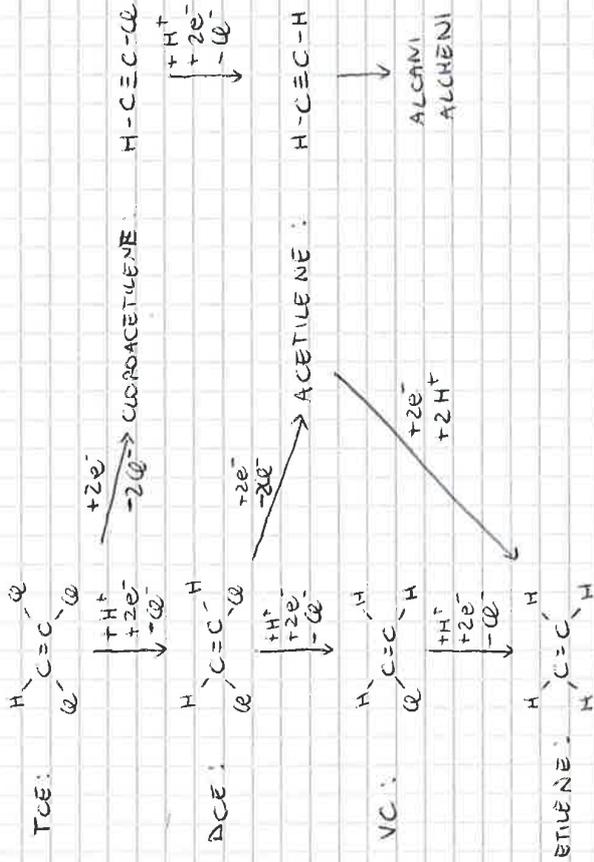
raggiungere gli standard

Svantaggi:

- Tempi lunghi (≥ 40 volte volume del pozzo), per essere sicuri di essere in condizioni stazionarie.



IDROGENOLISI SEQUENZIALE β-ELEMINAZIONE RIDUTTRIVA



I prodotti intermedi di questi reattori sono + Ioni del TCE

⇒ X avere un buon buffer, bisogna monitorare anche le loro concentraz.

Le dimensioni delle PRB tiene conto dei tempi

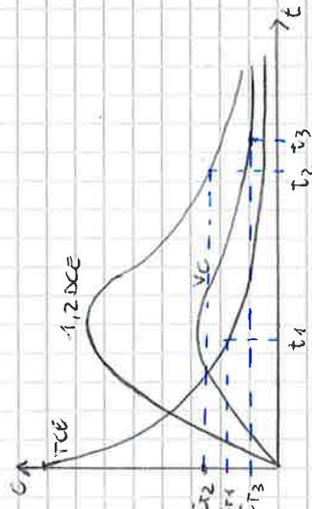
relativi x l'abbattimento di

Tutti gli inquinati: considero Fe con

- Considero le concentraz. limite C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>

- Considero i relativi tempi di penetrazione

⇒ Dimensione con il tempo + dia.



Dato VC, si determina n.

CALCOLO DEL TEMPO DI PERMANENZA E DELLO SPESORE

È il tempo necessario x degradare l'inquinante dalla concentrazione iniziale a quella obiettivo:

$$R_n \left( \frac{C_{inquinante}}{C_0} \right) = -k \cdot t_{pern}$$

Da questa t<sub>pern</sub>, si ricava lo spessore della PRB:

$$L_{PRB} = t_{pern} \cdot v$$

Questa velocità va foto sia per l'inquinante per TCE,

gli intermedi tossici de n. fenolo.

⇒ Nel dimensionamento, si prende il tempo + dia.

IV. PRB DESIGN

PRB più usata = Fe<sup>0</sup> x abbattimento di solventi clorurati.

Fe<sup>0</sup> = agente riducente, in grado di produrre una deaerazione abiotica riduttiva, con prodotti finali non tossici (etilene/etano).



Mechanism explore, dipende da tipologia di inquinato

Esistono 2 reattori di reazione

- Idrogeno, sequenziale = avviene nel 90% dei casi

- β-Eliminazione riduttiva = 10% dei casi

- Frottazione idraulica verticale  
Congiunti ad acqua calda per le rifrattorie verticali  
che ruota e poi si mette ferro.  
È difficile avere barriere continue.

- Mineralizzazione profonda di roccia (Deep well mining)  
Si mette fango ferro, che viene mineralizzato al suolo
- Mineralizzazione geochimica

### ECONOMICITÀ DELLE PBR

Costi:

- Investimento di capitale:
- Caratterizzanti del sito, Test di laboratorio, Design
- Mezzo reattivo, costruzione
- O&M annuali → Monitoraggio
- Mantenimento del mezzo reattivo
- Frequenza dipendente Congenita del reattore
- Più essere necessaria futura sostituzione o rigenerazione
- Mezzo Fe' più duratore diversi anni (11 costi)

Analisi costi-benefici:

- Analisi del valore attuale (PV = Present value)  
Stima dei costi, a lungo termine della PBR
- Scenari multipli di costo, x diverse aspettative di vite
- Confronto di PV delle PBR vs PV di altre soluzioni

- valore i benefici delle PBR:
- No esigenze di operazioni annuali
- No strutture superficiali
- No flussi usanti da trattare in superficie

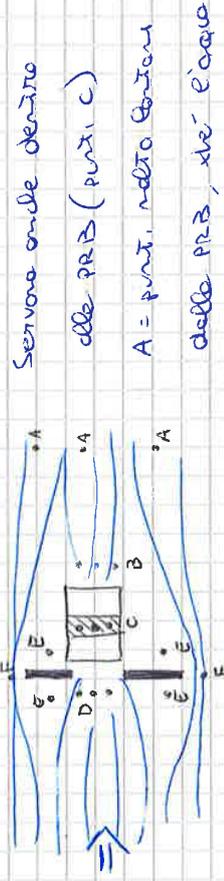
### VI. MONITORAGGIO

Zobell, 1971:

- Verificare il soddisfacimento dei requisiti di bonifica
  - Peggioramento della concentrazione di nometiva
  - Seguire la nometiva x monitoraggio
- Monitorare le performance della PBR
  - Devono rispettare le prestazioni da design
  - Esigenze di monitoraggio non raramente considerati della nometiva

### ESEMPIO DEL POSIZIONAMENTO DEI PUNTI

I punti di monitoraggio vanno decisi caso x caso.



più ingegnere, da qk parte ed usare dopo.

In C → E [ ] deve essere bene

B = subito dopo la PBR. Se trova  $C_3 > C_2 \Rightarrow$  che qualche bipan da correggere.

## 1. PROCESSI DI OSSIDAZIONE AVANZATI

Buono x composti organici e metalli pesanti (o solubilità, o precipitatore). A volte è l'unico reazione.

Vantaggi:

- Non serve in trattamento esterno
- L'ossidante si diffonde velocemente anche in nodi a bassa permeabilità, perde:
- Area gradiente di concentrazione
- Ideo gradiente resta cost, se è l'OXE consumato.
- Il potere di ri-ossidazione non influenza il trattamento, che non è basato nel flusso adiettivo

## a. PEROSSIDO D'IDROGENO

- Processo di Fenton = i radicali OH<sup>•</sup> sono generati dalla reazione dell' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con ioni di Fe, aggiunti, come catalizzatori.
- Precipiti Tipo Fenton = gli ioni Fe sono già presenti nel suolo



Radicali ossidanti → reagiscono con i composti organici con velocità limitata dal processo di diffusione:  $k = 10^7 \frac{l}{mol \cdot s}$



I radicali R<sup>•</sup> formati, possono reagire in vari modi:



I radicali ossidanti possono subire reazioni notevoli:



## b. PERMANGANATO DI POTASSIO

Bonito su reattori di riduzione di Mn, munito come liquido:



Il titolo è stato usato, ma ora ci sono leggi x concentrazione di Mn nel suolo.

## c. OZONO

Fonte ossidante, in fase gassosa. Vantaggi:

- + facile da usare rispetto ai liquidi
- + Non serve la volatilizzazione dell'ingrediente
- + Simile ne + veloce di SVE, AS, BS
- + Durante il mezzo, l'O<sub>3</sub> non è degradato.

## 2. RIDUZIONE/IMMOBILIZZAZIONE

Microbici, x per precipitare metalli senza carbonati, permeabilità molto x

## TRATTAMENTI CHIMICI INNOVATIVI

3 tipi: I. ORC = Oxygen Release Compound

II. HRC = Hydrogen Release Compound

III. MRC = Metal Remediation Compound.

Per bonificare in situ dell'acqua.

Adatti a basse concentrazioni: 0-100 mg/l

Scopo: accelerare l'attenuazione naturale dei contaminati.

Sono reagenti a lunga tenuta delle bromine riducente x Pb

biodegradazione. (rilascio lento, mesi)

Sono usati, come alternativa ai sistemi tradizionali:

- Per basse concentrazioni
- Formazioni a bassa permeabilità
- Quando non sono disponibili energia, reagenti, oppure occorre sicurezza
- Per mineralizzare le distruzioni
- Per completare il processo di bonifica.

Se usati, garantiscono:

- Basse costi. (30-50% rispetto ai sistemi tradizionali)
- Minime temperature (solo installazione)
- Zero manutenzione (solo monitoraggio)
- Efficienza di bonifica

Non sono a:

- Fase libera (vedere sito mitrac)
- Contaminazione del suolo / della zona mista
- Condizioni geologiche avverse

⇒ Si vede una dose di temperatura tale da  
↓ resistenza viscosa del NAPL, senza fornire  
miscela.

Tutti questi, erano reagenti, tradizionali.

Soil flushing → Condizioni favorevoli:

- Alta conducibilità idrica → E' conode over
- Superficie specifica bassa (⇒ l'azione intermediana)
- Basso assorbimento
- Bona tensione di vapore
- Bona viscosità

E' possibile di non consumare reagenti delle aspettative, a  
causa di interazioni con altre sostanze

⇒ Benefici da considerare x valutare la dose:

- Potenziale redox
- Sali presenti in scala energia
- Potenzia geotecnici

Contaminati = la maggior parte è presente nel marciapiede e nelle zone ad alta permeabilità

• Applicazione di un trattamento "ad veltino" (es. P&T):

- Perte veloci del metano, dei composti di basso + grandi
- Eccellente riduzione metano
- Poca penetrazione nelle zone a bassa permeabilità

=> Il contaminante residuo è idrofilo, volatile, verso le zone ad alta permeabilità

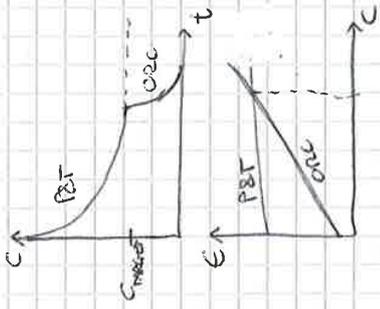
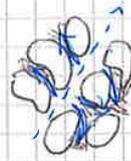
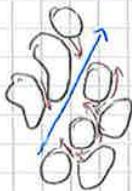
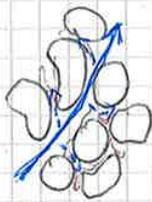
• Tale diffusione è lenta, dovuta ai bassi gradienti

=> Poca velocità tempi nella lunga x eliminare tutto il contaminante residuo.

• Applicazione di un trattamento "diffusivo"

metodo ORC, c'è una rapida diffusione delle O<sub>2</sub> nelle zone a bassa permeabilità, guidata dal forte gradiente di concentrazione;

- Nel sottopavimento c'è [O<sub>2</sub>] di saturazione
  - Nelle zone a bassa permeabilità, la [O<sub>2</sub>] resta bassa, che è usata x degradare il contaminante
- => Diffusione preferenziale nelle zone a bassa permeabilità
- => Rapida riduzione del contaminante residuo.



Confronto dell'economicità delle soluzioni:

• ORC può essere usato in seguito ad altri sistemi con marciapiede, per:

- velocità di chiusura
- benefici per basse concentrazioni, nelle fessure agli altri sistemi.

CASO DEL MTBE

Metil Terz Butil Etere = additivo della benzina.

• Biodegradabile carbonaceo, no velocità nella fase (30-163 cl) in processi co-ossidativi.

Applicazione di ORC => "velocità" (2-62 cl)

=> ORC agisce migliorando la barriera di MTBE, m.2 nodi:

- durata: efficienza e finezza della [O<sub>2</sub>] aerata
- velocità = rimuovere composti competitivi per l'O<sub>2</sub>.

### II. HRC

HRC = Glucoside Poliacetato.

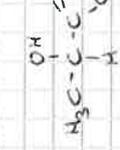
• un processo di fermentazione, è acido

• origine dell'HRC = degradazione rilasciando H<sub>2</sub>,

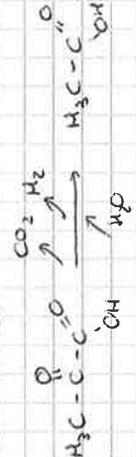
che può usarsi nel processo di dechlorazione (PCE - TCE - DCE - VC - ETENE)



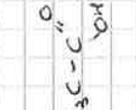
ACIDO LATTICO



ACIDO PIROVICCO



ACIDO ACETICO



Metalli non tossicologici = quelli che non formano solfuri.  
 Al, metalli alcalini (Li, Na, K, Cs), metalli alcalino-terrosi  
 (Mg, Ca, Sr)

COMPOSIZIONE DEL MRC

Componento organosolfure benigno in una base polimerizzata.  
 Tale composto è formato naturalmente da molti batteri, ed ha un forte effetto x-metalli. Non ottiene in modo diretto la natura fisica e chimica dell'acqua-forte.

MODALITÀ D'AZIONE

- Azione del MRC
- Reazione benzo del composto (i legami esteri sono rotti dall'azione enzimatica dei batteri)
- Effetto:

- Precipitazione di: Ni, Cd, Zn, Hg, Pb, As, Cu  
 ⇒ Solfuri

- Riduzione e precipitazione di:  $Cr^{+6} \rightarrow Cr^{+3} \rightarrow Cr(OH)_3$   
 $U^{+6} \rightarrow U^{+4} \rightarrow UO_2$

Tali composti, precipitati sono adsorbiti, f. del suolo, e sono molto stabili, nelle maggior parte delle possibili condizioni delle acque.

MRC = solute + bene permeabilità, c.e. diffusivo.

Composizione del MRC deve essere nota, x volume gli eventuali sottoprodotti (Tossici?) che si fanno formare.

TRATTAMENTI EX SITU: BP E LF

Siccome il suolo inquinato (da contaminanti organici) per poi trattarlo con una degradazione aerobica.

BIOPILE

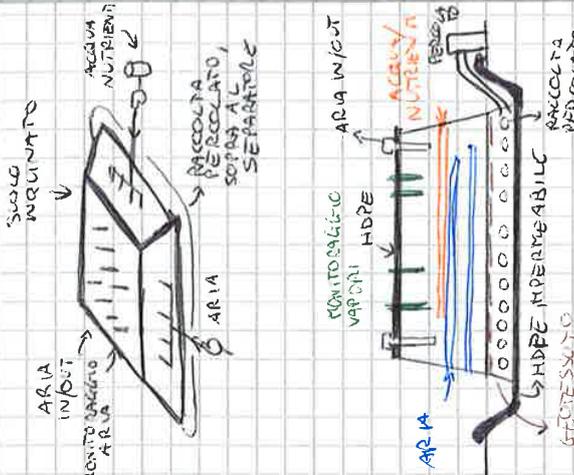
Più essere coperto per evitare dispersione di vapori  
 Separatore = strato impermeabile (HDPE o argilla) e strato drenante (ghiaia/sabbia).

VANTAGGI

- Maggiore e riduzione semplice
- Tempo di inoltamento: 6-12 mesi
- Economico: 50-90 € (+ costo di tecnologia (fluidi e fluidi)
- Inquinamento < LE (Area inferiore)
- Piano x composti organici a basse velocità di degradazione
- Possono essere chiusi ⇒ Controlli di emissioni da voc ambientali (+ de LF)
- Facili x grande varietà di contenitori e di condizioni ambientali (+ de LF)

SVANTAGGI

- Difficile ottenere abbastanza di concentrazione > 90-95%, o ottenere concentrazioni < 50, 1 ppm. ⇒ Potrebbero essere trattamenti ritenuti

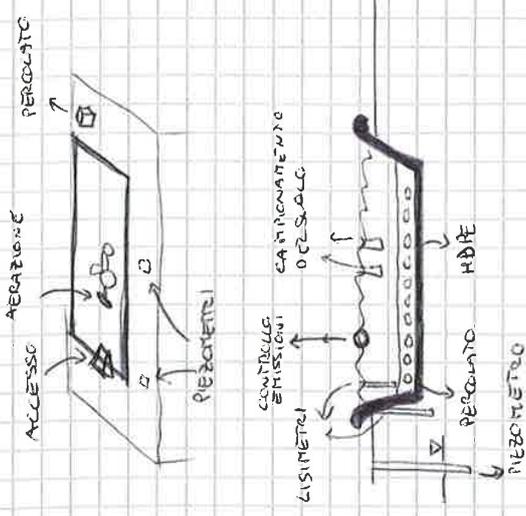


**MONITORAGGIO**

MEZZO	OBIETTIVO	FREQUENZA	PARAMETRI
Suolo	Stato di biodegradaz	Mensile, o ogni 3 mesi	pH, P, H <sub>2</sub> O, CEUg, [Inquinanti], ...
Area	Stato di biodegradaz	Settimanale a 3 settimane mensili poi	CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S, VOC
Acqua prodotta	Presenza di inquinanti	Dopo ogni pioggia	[Inquinanti]
Suolo sotto la cella	Monitoraggio HDPE	Ogni 3 mesi	[Inquinanti]
Acque reflue	Rigrazione di inquinanti	1	[Inquinanti]

**LAND FARMING**

Stesso principio di BP - note  
 La biodegradazione  
 Ma è un sistema aperto, le  
 emissioni e gestione dei  
 apparecchi meccanici  
 Più facile da costruire di BP,  
 ma occupa un'area maggiore.  
 Aperto → pioggia → il rinvio  
 di terreno parcolato e +  
 inquinante.



Apparecchi meccanici → Operatori ⇒ problemi x salute TSO

• Continenza d'acqua: FC = 70 ÷ 95%

Se FC > 95% ⇒ Aereare il suolo

Se FC < 70% ⇒ Aggiungere acqua

• Analisi della distribuzione granulometrica della particelle: sono contenute di Cui e argille

Se troppi ⇒ Trattare con agenti di superficie

**PROGETTARE UNA BP**

1. Verificare la disponibilità di area:

$A = f(h)$ , con  $h = 1-2$  m. (non dire problemi x area)

$A_{tot} = A + A_{acc}$ ,  $A_{acc}$  = plate, storage, ...

2. Fasi di costruzione:

- Preparazione del sito (onde + esitore di contaminazione e acqua potabile)
- Strutture di acciaio (x mezzi)
- Partizionamento della stanza di HDPE, al fondo
- Sistemi di iniezione/estrazione aria, raccolta e trattamento parcolato, distribuzione di acqua e nutrienti.
- Eventuale pretrattamento del suolo (x raggiungere obiettivi)
- Partizionamento del suolo nella cella
- Preparazione sistemi di gestione e trattamento vapori
- Chiusura

## SOIL WASHING (LA VAGGIO)

Tecnologie esistenti basate sulle separazioni delle particelle + fini (inquinati) dalle + Coarse (sabbia o ghiaia) per mezzo di un lavaggio. Usato x i soli sabbioni, limosi o argillosi.

Più essere usata come unica soluzione o in combinazione con altre: se non arrivare al target, è ancora utile x avere da rifiuto peraltro o non pericoloso => ↓ costi x altri materiali.

Possano essere aggiunti degli additivi chimici all'acqua di lavaggio x ↑ l'azione di capillarità, organici e metallici pesanti. (di solito, tensioattivo agente complementari). Per metalli, si può aggiungere acqua acida x pH e ↑ solubilità.

L'acqua di lavaggio può essere trattata per essere riciclata nel processo.

Analisi granulometrica preliminare = necessaria, anche questa tecnologia è efficace solo con nidi con una grande frazione di dimensione intermedia (> 40% in peso del campione), che se 2 frazioni estreme si notano:

- Frazione grande = quasi pulita, da ripulire. Tagliare più del trattore

- Frazione fine (da  $d < 0,1 \text{ mm}$ ) = forti interazioni con  $E_{1q}$ , è troppo adsorbito, il trattamento sarebbe inutile => la si lascia senza trattare.

Tecnologia abbastanza buona e versatile, in pratica per: idrocarburi aromatici; PA; Solventi; Cianuri; Metalli pesanti. CONCETTI BASE:

- Trasferimento delle sostanze inquinanti dal suolo alla fase acqua.
- Separazione delle particelle inquinanti, con processi di selezione
- Rimozione degli inquinanti. Trasferiti all'acqua, per mezzo di processi chimici e fisici (precipitazione, coagulazione, flocculazione, sedimentazione e filtrazione)
- Concentrazione degli inquinanti nel fuso e separazione del fuso dal materiale recuperato
- Trattamento chimico e fisico dell'acqua con fuso ed inquinanti e riciclo dell'acqua recuperata. → Scorie di microplastica il + possibile, di solito ~ 50%.

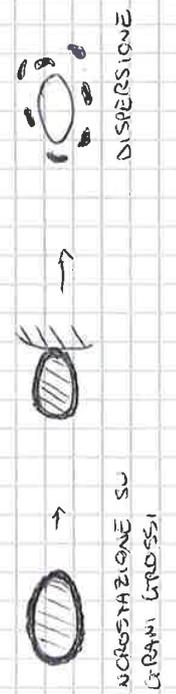
Se possibile, si cerca di recuperare anche l'additivo. MECCANISMI DI SEPARAZIONE

Dipendono dalla condizione specifica del suolo inquinato. Per decidere il trattamento si fanno prove di laboratorio.

### 1. Sfrangimento per taglio



### 2. Usato



**CLASSIFICAZIONE**

- CLASSIFICATORI A COLONNA

In controcorrente.

Presupposto: una particella ferma che rimane nel fluido cade verso il basso con velocità di Stokes:

$$v = \frac{2}{9} (p - p_w) \frac{r^2 g}{\mu}$$

dove  $\mu$  = viscosità dinamica dell'acqua

Tale velocità permette di separare le particelle in base alla loro velocità di fluttuazione idrostatica:

$v_u > v_s$  = centrifugazione

$v_{stokes} > v_s$  per le pesanti

⇒ Le pesanti si separano

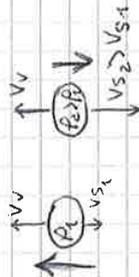
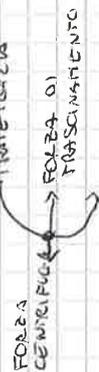
La zona di separazione non è nel girante

- SETACCI

- Vaghi tradizionali = 3 superfici rotanti, con 4 zone

- Trommel = Tamburi orizzontali rotanti, x grandi particelle

- IDROCICLONI



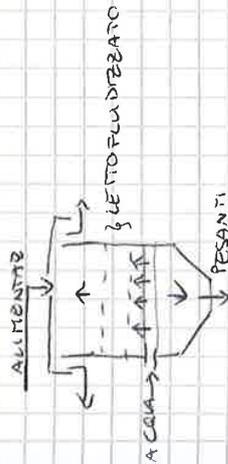
**SEPARAZIONE S/S**

- CELLE DI ATRITO

Fatto da agitatori o dia primarie.

Solido circa 1/3 del peso (il resto è acqua)

- COLONNA IN FLUSSO CONTROCORRENTE



- SPIRALI GRAVIMETRICHE



Partic + pesanti sono in parte est delle spirali

- SEPARATORI MAGNETICI

Tamburi orizzontali con magneti perenni

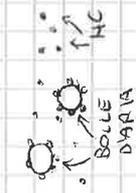
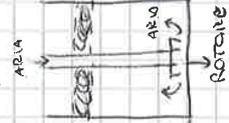
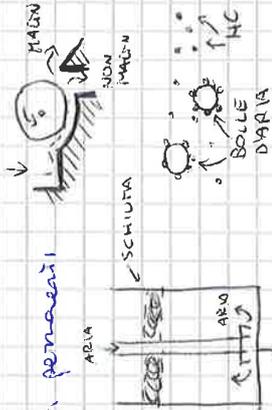
- CELLE DI FLUTTAZIONE

Sfrutta l'idrofobia degli idrocarburi.

Sono prodotte bolle d'aria, e non esse permanenti con dei reagenti (Tensioattivi...)

⇒ HC tende a restare attorno alle bolle

⇒ Si forma schiuma = bolle ricoperte di olio



## FILOBONIFICHE PER METALLI PESANTI

### I FITOESTRAZIONE

Tecnologie in situ basate sull'uso di piante particolari che sono capaci di estrarre e accumulare notevoli quantità di metalli pesanti dal suolo (> 1000 ng/kg di biomassa secca) trasferendoli nella parte alta della pianta. Potrebbe aiutare da agenti chelanti i difolanti (in grado di mobilizzare i metalli dal suolo) per l'arricchimento nella parte alta della pianta.

Le piante diventano inquinate => sono rifiuto.

L'apparato radicale deve arrivare alla zona contaminata => Contaminazione superficiale

Ogni pianta e' + adatta a qualche metallo (e x in conto ambiente):

- Sierbia drummondii = x Ferro. Capacità accumulata > 4000 mg/kg
- Brunnia Napier = x Selenio. Capac. accumulata = 1500 mg/kg
- Thlaspi caerulescens = Cadmio, capacità = 1000 mg/kg
- Alyssum Murale = Nichel, capacità = 14.300 mg/kg

### PRO & CONS

- + Consumo poca energia
- + Piccoli volumi da trattare in area
- + Facile gestione
- + Estetica e gestione pubblica
- + Rifiuto dei prodotti di trattamento
- + Applicabile a molti inquinanti.

### SOSTANZE ORGANICHE

#### IPA:

- + Biopile
- Site (pesanti, poca volatilità)
- Soil washing (idrofobi, serve flottazione)
- Soil flushing (poco volatilità, acqua)
- DIOSINE E FURANI = 1 + difficili da trattare

=> Inceneritore = unica tecnica sicura, ma e' problematica e molto costosa, serve molto combustibile

### COSTI DELLE BONIFICHE

- Trattamenti di miscelazione ed nitrificazione = 150-300 €/m<sup>3</sup> (dipende da tipo di suolo)
- Estrazione di oro dal suolo = 15-100 €/m<sup>3</sup> (dipende da contenuto di trattato gas esauriti.)
- Soil washing on site con apparato mobile = 30-50 €/m<sup>3</sup>
- Biopile = 20-30 €/m<sup>3</sup>
- PBR =  $\begin{cases} 50-60 \text{ €/m}^3 \text{ (Scavo)} \\ 200 \text{ €/m}^2 \text{ (materiale di riempimento)} \end{cases}$   
(PBR da 10 m alta ~ 2000 €/m)
- Dinamica (senza trasporto) =  $\begin{cases} 60-80 \text{ €/m}^3 \text{ (non pericolosi)} \\ 150-180 \text{ €/m}^3 \text{ (pericolosi)} \end{cases}$
- Desorbimento termico = 30-50 €/m<sup>3</sup>

Trattamenti termici fanno ↑ estrazione e degradazione degli inquinanti, agendo su:

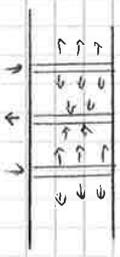
- ↑ VP e velocità di degradazione dei VOC
- ↓ viscosità ⇒ ↑ mobilità (ad es. degli oli.)
- ↑ desorbimento termico di VOC e composti non volatili
- Mobilitazione dei DNAPL in zone sature e non sature
- D. fisioe solubilizzare in fase acquosa e gassosa
- Ossidazione.

La temperatura da applicare dipende dal punto di vista:

- Batteri ⇒ bioremediazione
- Volatilizzazione ⇒  $T_{sol} \sim 100^\circ C$  ⇒ Si cambia la natura del nido, perdendo tutti i composti organici
- Reazioni chimiche:  $\uparrow T \Rightarrow \uparrow K$

CONFIGURAZIONE TIPICA

- Pozzi di iniezione / riscaldamento
- Pozzi di estrazione



a. ERH

Si applicano elettrodi nel nido, si crea un flusso di corrente elettrica e ↑ T fino a  $100^\circ C$ .

Si sfrutta effetto Joule:  $T = f(R, \text{intensità di corrente})$   
 Funziona in zone vadose e zone sature.

Corrente si muove preferibilmente in via a bassa resistività, che si muove più piano (non des. dirobite).

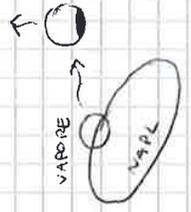
Effetto: ↑ velocità ⇒ possibile stripping di vapore

⇒ Possibile mettere un pozzo di estrazione.

Formazione di vapore acquoso.

⇒ DNAPL può ↑ mobilità ed

avere un'area di vapore



Configurazioni:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{riscolazione nel fos.} \\ \text{una stanza a Tre fos.} \end{array} \right.$

COMPONENTI:

- Pozzi estrazione vapore
- Pozzi x monitoraggio T e p
- Sistema di controllo acquisizione dati
- Sistema di recupero vapore
- Sistema di trattamento vapore

b. INIEZIONE DI VAPORE

Sono iniettati vapore e anidride x favorere estrazione e distruzione dei VOC in fase gassosa e nuda.

Caratteristiche:

- Vapore iniettato scalda il nido
- Vapore condensa, forma acqua che entra nel nido
- Vapore e acqua calda mobilizzano il NAPL
- Vapore e acqua calda scalda il NAPL, da ↓ sua viscosità
- Vapore può creare distillazione o stripping del NAPL
- Pozzi di estrazione permette recuperare <sup>acqua</sup> ~~vapore~~ caldo, vapore e NAPL

# RECLAMATION OF POLLUTED SITES 2

PROF. ZANETTI

A.A. 2013/2014

Nome - Nom - Name - Vorname

Cognome - Nom de famille - Surname - Nachname

Indirizzo - Adresse - Address - Adresse

Città - Ville - City/Town - Stadt

Telefono casa - Numéro de téléphone chez vous - Phone number - Telefon

Cellulare - Portable - Mobile number - Funktelefon

E-mail - Adresse de poste électronique

Materia - Matière - Subject - Fact

Classe - Classe - Class - Klasse

Scuola - École - School - Schule



Le pagine di questo quaderno sono prodotte con carta di alta qualità,  
proveniente dalla gestione sostenibile delle foreste, priva di cloro elementare (ECF),  
più spesso, non trasparente, resistente a strappi e cancellature.

Deva D'Angelo

## ESTRAZIONE DELLA FASE LIBERA - BOSBURRING

Incidente con idrocarburi  $\Rightarrow$  Po' esserci la fase libera  
 $\Rightarrow$  Necessario manometro (alimenti, gli altri in alcuni non molti, q)  
 1° caso da fare = piano di caratterizzazione, contenere una  
 mappa della distribuzione di concentrazione dell'acqua  
 notazione.

Poi: poteri in quelle zone, x determinare lo spessore della fase libera.

Caso di UNPL: nel piezometro, il suo livello dell'acqua.

$h_0$  = altezza dell'acqua

$z_{AW}$  = livello dell'acqua

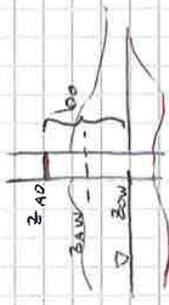
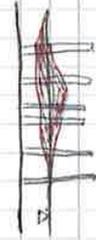
$z_{AO}$  = livello della fase libera

Fase libera va rimossa, motivi:

- È agente scordato
- Dopo la rimozione, il rimorso gli inquinati, diversi
- Inibisce i fenomeni di degradazione aerobica

Applicazione del pump & treat  $\rightarrow$  Troppo lento  
 Tecnologie applicabili:

- Skimmers (alimi/pennisi)
- Dual pump recovery (skimmer + pompa)
- Estrazione bifase



LEL = Lower Explosion Limit.

Se  $[VO] > 0,25 \text{ LEL} \rightarrow$  Deve  $\downarrow [VOC] \Rightarrow$  poco for  
 entiere ora x diluire.

### d) COMBUSTIONE DIRETTA

Enposizione diretta del gas od un fiamme diretta  
 da gas naturale sporgano.

Non serve rigenerazione dei catalizzatori, e meno  
 trattamento degli inquinanti dai gas esausti.

$[VOC] < 0,25 \text{ LEL}$

### e) MOTORI A COMBUSTIONE INTERNA

Combustione del gas, ne per generatore elettrico e  
 calore. C'è una velocità x combustibile in  
 motore ed un convertitore catalitico.

## BIO SPARKING, AERO SPARKING, PUMP AND TREAT

Traionenti per acque sotterranee, in situ.

I principi sono gli stessi di BV e SVE:

- $P_{well} < P_{atm} \Rightarrow$  Entrazione di acqua = PAT

L'acqua gorga e il trattamento

- $P_{well} > P_{atm} \Rightarrow$  Iniezione di aria

Se sono pressioni  $\gg$  BV/SVE, la pressione deve

vincere il livello dell'acqua e portare all'aquifero

Dalla superficie escono vapori  $\rightarrow$  in certi casi, sono

da raccogliere e trattare.

A seconda dell'aria iniettata, si può favorire

la biodegradazione (BS) o il trasferimento di fase

liquida  $\rightarrow$  gas (AS)

Inquinanti organici nell'aquifero possono essere:

- Aromatici, in fase solida
- Acqua micellizzata
- Anaerobica (in generale non c'è)
- Fase libera (NAPL)

Fenomeno del molding: quando il liquido adiettato

è una emulsione di olio  $\Rightarrow$  Utile a coprire il raggio.

AIR SPARKING - AS

Iniezione diretta nell'aquifero di aria atmosferica,  $\times$

Trattare gli inquinanti disciolti in acqua, in zona saturata

o nella frangia capillare.

Obiettivo: volatilizzazione degli inquinanti

Spesso è accoppiato con SVE,  $\times$  catturare gli inquinanti estratti, dalla zona vadose.

SVE non è necessario nella dinamica dei vapori nel terreno non è pericoloso per persone e strutture.

Soluzione migliore = applicata AS

alla sorgente  $\Rightarrow$  + veloce

Fare filtrare via tutta l'aria, può

creare danni.

AS può essere applicato a:

- Fase disciolta, inquinante con  $H > 100 Pa$
- Suoli con  $k > 10^{-4} m^2$  e profondità  $< 20 m$  (a causa d.d. di diffusione di vincere le pressioni dell'aerifero)

BIO SPARKING - BS

Sfrutto è il fatto dei microrganismi di biodegradare gli

inquinanti organici nella zona saturata

È iniettata aria con  $O_2$  e nutrienti  $\times$  attività biologica, se necessario.

Flussi d'aria richiesti sono  $< AS$  ( $\frac{1}{2} \div \frac{1}{5}$ ).

Se è inquinante è non biodegradabile  $\Rightarrow$  SVE

applicare prima AS e poi BS.

Parametri importanti da considerare per AS, BS, PAT

sono = a quelli visti per BV, SVE

## PRB - PERMEABLE REACTIVE BARRIER

Nuovo modo di bonifica (solo 2 m. l'idea).

Metodo misto, bassi costi di installazione e mantenimento. È possibile impiantare l'area durante la bonifica.

Limiti: profondità ~ 2.5 - 30 m; Spessore 0.5 - 5 m

⇒ Per acque sotterranee. → Dipende da limiti di nave e ristambretto delle pareti

I costi dipendono dai parametri di progetto.

2 configurazioni:

a) Generazione di un percolato.

PRB = chiofanno de nardo delle superficie, de essere abbastanza profondo da intercettare tutte le percolato

b) Contaminazione solo in zona vadose

⇒ Per filtrazione orizzontale (complicata) (Non c'è in Italia)

Materiale di riempimento delle PRB → 3 tip. di barriere:

1. BARRIERE CHIMICHE = basate sulla trasformazione degli inquinanti in composti meno nocivi. Non necessitano di rigenerazione del reagente.

La scelta della barriera dipende dal tipo di inquinanti.

Ad es., le cianure:  $Pb^{4+}$  e  $Cr^{6+}$  → ione nardo, e

precipitabili ⇒ Ferro zerovalente  $Fe^0$ :

in acqua si ossida ( $Fe^2+$ ,  $Fe^{3+}$ ), rilascia  $Zn^{2+}$  ( $Zn^{0}$ ), che permette la riduzione  $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$  ⇒ ↓ solubilità

Si ottengono  $K_0$  e  $K_{13}$

STRUMENTI:

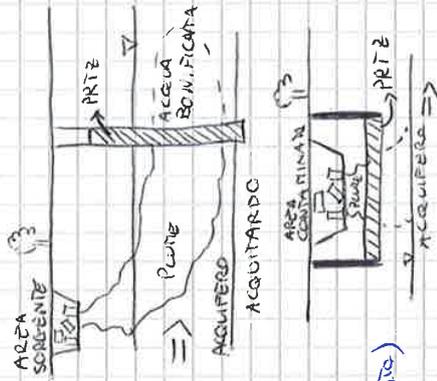
- Pozzi di iniezione/estrazione

- Soffiatori

- Separazione e trattamento di acqua (per SVE)

- Sistema x trattamento gas esausti (per SVE)

- Pozzi di monitoraggio

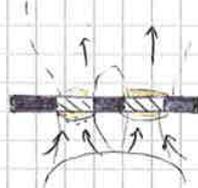
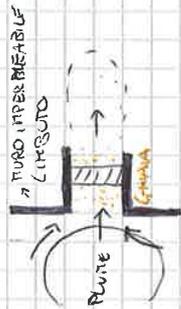
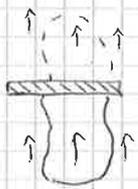


Mezzo + vuoto = Fe<sup>3+</sup> → Contaminati, trattati:

- Inorganici:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr, As, Hg, Cd, U, Tc} \\ \text{Nitriti, Solfati} \end{array} \right.$
- Organici:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CT = Metani clorurati} \\ \text{TCa = Eteno clorurati} \\ \text{TEC = Eteno clorurati} \\ \text{Nitroaromatici (TNT, RDX)} \end{array} \right.$

CONFIGURAZIONI DELLA PRB

a. MURO CONTINUO b. FUNNEL AND GRATE



più e lungo il

muro ⇒ ↑ impermeabile vuoto ⇒ ↑ costo

⇒ Considerazioni geologiche e possibile avere un muro impermeabile, con solo alcune parti ative?

E' + complesso, no ↓ costo, x'te' a via meno materiale della PRB.

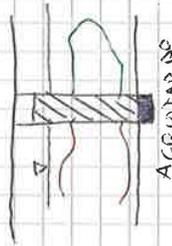
A seconda del contaminante presente, può avere diverse profondità.

• Se  $p < p_w$  ⇒ Si potrebbe non arrivare

fino all'aquifero con la PRB,

Ciè anche residuo che un po' di

contaminare può sotto la PRB



⇒ Considerazioni costi/benefici, e controllo se è sufficiente monitorare la parte + grande del pericchio

- Se  $p > p_w$  ⇒ Devo costruire fino al fondo, x'te' e' l'ideale cioè max parte di contaminante.

METODOLOGIA DI APPLICAZIONE DELLE PRB

6 Step da seguire:

Modello concettuale; Caratterizzazione dell' sito;

Test di trattabilità; Design della PRB;

Avvicinamento finale; Monitoraggio

I. MODELLO CONCETTUALE

Determinare l'adeguatezza del trattamento PRB per un dato sito, in base alle informazioni disponibili.

Fattori importanti:

- Tipo di contaminante
- Dimensione e distribuzione 3D del pericchio
- Proporzioni dell'aquifero
- Considerazioni geotecniche
- Costituitivita'
- Caratteristiche del flusso di acqua sotterranea
- Gradiente dell'acqua sotterranea.

- Campioni reali raccolti. Contiene x0 il valore di amigro di x0, che cambiano le condizioni in cui è posto.

Vantaggi dei batch test:

- + Tempi brevi (2-3 settimane)
- + Piccoli volumi di lavoro: nel volume, g di reagente
- + Permette di valutare il reagente migliore

Svantaggi:

- Il mixing del reattore modifica meccanismi di trasporto
- Non valutano il reale valore di k che serve al dimensionamento dallo spessore della PRB. (ste e condizioni non troppo diverse dalle reali)

Alla fine del test, si hanno dei dati  $c(t)$ , per  $t = \text{shooting time}$ .

Applicando la cinetica del 1° ordine (come in h.p.):

$$-\frac{dc}{dt} = kc \Rightarrow \frac{c}{c_0} = e^{-kt} \Rightarrow \ln \frac{c}{c_0} = -kt$$

Plotando i dati nel grafico  $\ln(\frac{c}{c_0})$  vs t

=> Si verifica che i dati sperimentali sono sulla linea di retta ipotizzata

$$\text{Pendenza della linea} = k \left[ \frac{1}{s} \right]$$

Da k si ricava il tempo di emivita  $t_{1/2}$  = Tempo necessario per la diminuzione della concentrazione dell'inquinante fino alla metà della concentrazione iniziale.

$$\left\{ \begin{aligned} c &= \frac{c_0}{2}, \quad t = t_{1/2} \\ \ln \frac{c}{c_0} &= -kt \end{aligned} \right. \Rightarrow \ln \frac{c_0/2}{c_0} = -kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{-\ln 2}{k}$$

Area k =>  $t_{1/2}$  => ↑ efficienza di reazione del reagente

Si sceglie il reagente con il valore di k + alto

### TEST IN COLONNA

Test continui, Fatti nel reattore nido.

Permettono di avere un'idea della k reale de c'è nel sito

Apposito capello = volume di flessibile.

Se c'è inquinante volatile, si devono usare sistemi chiusi, xevitare le uscite dei vizi. Se permettono la valutazione, si usano sistemi flessibili (palloncini).

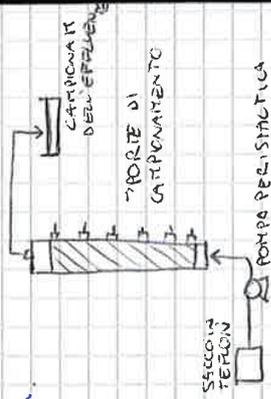
Si adotta la stessa portata presente nel sito, dalla Legge di

Darcy:  $Q = q \cdot A$ , dove A = sezione della colonna

Vantaggi delle prove in colonna:

- + Condizioni dinamiche simili alle reali
- + Permette la valutazione dello spessore di PRB richiesto per raggiungere gli standard Svantaggi:

- Tempi lunghi (> 40 volte e di ore di c'è), per essere sicuri di essere in condizioni stazionarie.





- Fratturazione idraulica verticale  
Consigli ad acqua calda perché si formano vertici ed evita la riva e poi si mischia ferro.  
È difficile avere barriere continue.
  - Miscelazione profonda di sabbia (Deep soil mixing)  
Si mette fango ferro, che viene miscelato al sabbia!
  - Manutenzione geotecnica
- ECONOMICITÀ DELLE PBR**
- Costi:
- Investimento di capitale:
  - Caratterizzazione del sito, Test di Laboratorio, Design
  - Mezzo reattivo, Costituzione
  - O&M annuale → Monitoraggio
  - Mantenimento del mezzo reattivo
    - Frequenza dipende da longevità del reattivo
    - Può essere necessario futura sostituzione o rigenerazione
    - Mezzo Fe° più durevole diversi anni (10 costi)
- Analisi costi-benefici:
- Analisi del valore attuale (PV = Present value)  
Stima dei costi, a lungo termine della PBR
  - Scenari multipli di costo, x diverse aspettative di vite
  - Confronto di PV delle PBR vs PV di altre soluzioni

- voluttà, benefici delle PBR:
  - No esigenze di operazioni annuali
  - No strutture superficiali
  - No flussi usanti da taratura in superficie

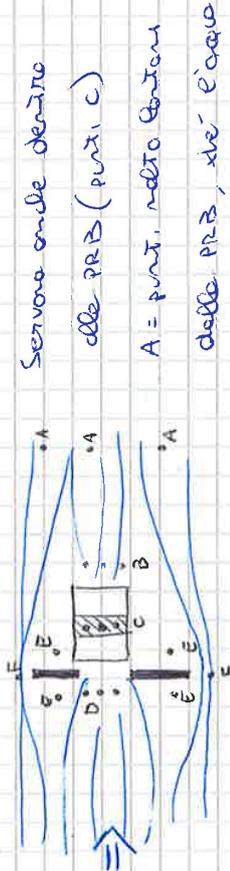
## VI. MONITORAGGIO

Zobler, 1991:

- Verificare e soddisfare i requisiti di bonifica
  - Raggiungimento delle concentrazioni di normative
  - Seguire le normative x monitoraggio
- Monitorare le performance delle PBR
  - Devono superare le prestazioni da design
  - Esigenze di monitoraggio non rinfacciate considerati della normativa

### ESEMPIO DEL POSIZIONAMENTO DEI PUNTI

I punti di monitoraggio sono decisi caso a caso.



per informazioni da qk parte ed avere dopo.

In C → E [ ] deve essere bene

B = subito dopo la PBR. Se  $travo C_B > C_C \Rightarrow C_C$  - quale bipan da collegare.

## 1. PROCESSI DI OSSIDAZIONE AVANZATI

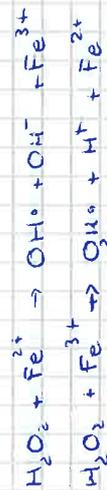
Buono x composti organici e metalli pesanti (o solubilità, precipitatore). A volte è l'unica soluzione.

Vantaggi:

- Non serve un trattamento esterno
- L'ossidante si diffonde velocemente anche in nodi a bassa permeabilità, perché:
  - Acqua gradiente resta così, se è l'oxc consumato.
  - Idee gradiente resta così, se è l'oxc consumato.
- Il potere di ritorno non influenza il trattamento, che non è basato sul flusso collettivo

### a. PEROSSIDO D'IDROGENO

- Processo di Fenton = i radicali OH $\cdot$  sono generati dalla reazione dell'H $_2$ O $_2$  con ioni di Fe, aggiunti, che agiscono
- Problemi Tipo Fenton = gli ioni Fe sono già presenti nel suolo



Radicali ossidanti  $\rightarrow$  reagiscono con i composti organici con velocità limitata dal processo di diffusione.  $k = 10^7 - 10^9 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$



I radicali R $\cdot$  formano, possono reagire in vari nodi:



I radicali ossidanti possono subire reazioni notevoli:



### b. PERMANGANATO DI POTASSIO

Basato su reazione di riduzione di Mn, munito come liquido:



In Italia è stato usato, ma ora ci sono leggi x concentrazione di Mn nel suolo.

### c. OZONO

Forse ossidante, in fase gassosa. Vantaggi:

- + facile da usare rispetto ai liquidi
- + Non serve Ca velocizzazione dell'ingrediente
- + Simile ne + veloce di SVE, AS, BS
- + Durante il mezzo, l'O $_3$  non è degradato.

### 2. RIDUZIONE/IMMOBILIZZAZIONE

Microbici, x fert precipitare metalli senza composti iperossigenati.

## TRATTAMENTI CHIMICI INNOVATIVI

3 tipi: I. ORC = Oxygen Release Compound

II. HRC = Hydrogen Release Compound

III. MRC = Metal Remediation Compound.

Per bonificare in situ dell'acqua

Adatti a basse concentrazioni: 0-100  $\frac{mg}{l}$

Scopo = accelerare l'attenuazione naturale dei contaminati.

Sono reagenti a lunga tenuta delle bromine naturalmente x la

biodegradazione (rilascio lento, mesi)

Sono usati, come alternativa ai sistemi tradizionali:

- Per basse concentrazioni

- Formazioni a basso permeabilità

- Quando non sono disponibili energia, servizi, oppure sicurezza

- Per minimizzare la distruzione

- Per completare il lavoro di bonifica

Se usati, garantiscono:

- Basse costi (30-50% rispetto ai sistemi tradizionali)

- Minime temperature (solo iniezione)

- Zero manutenzione (solo monitoraggio)

- Efficienza di bonifica

Non sono a:

- Fase libera (ver bene uso mirato)

- Contaminazione del suolo / della zona mista

- Condizioni geologiche avverse

⇒ Si vede una dose di tensioattivo tale da  
↓ resistenza superficiale del NAPL, senza formare  
micelle.

Tutti questi, erano reagenti, tradizionali.

Soil flushing → Condizioni favorevoli:

- Alta conducibilità idrica → E' conda a verde

- Superficie specifica bassa (⇒ ↓ forze intermolecolari)

- Basso coefficiente di assorbimento

- Bassa tensione di vapore

- Basse viscosità

E' possibile che sia con un alto + reagente della aspettativa, a  
causa di interazioni con altre sostanze

⇒ Parametri da considerare x valutare la dose:

- Potenziale redox

- Sali presenti in scala e acqua

- Potenzia geotecnici