

Fondazione per lo Sviluppo Sostenibile

Convegno

Bonifica dei siti contaminati ed economia verde

Roma, Palazzo Valentini, 1° dicembre 2009

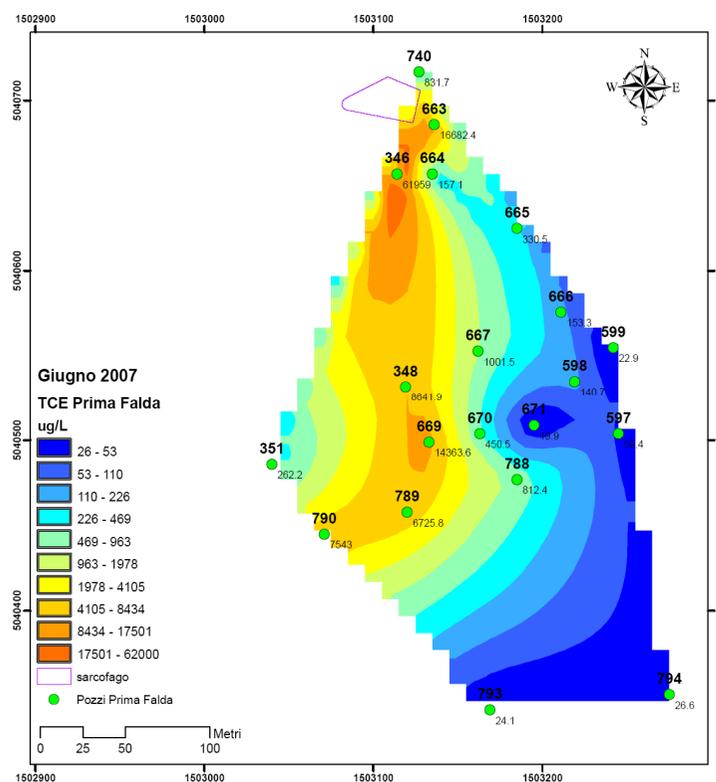
**Tecnologie sostenibili per il risanamento
delle acque sotterranee**

Mauro Majone

Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma

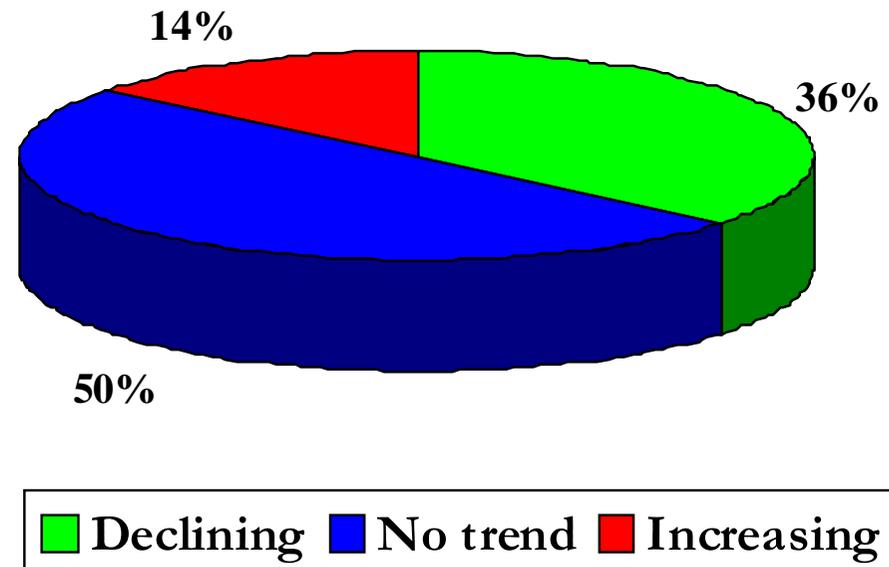
Contaminazione di acque sotterranee = messa in sicurezza di emergenza (MISE)

- La MISE è prevista dalla norma per impedire che la contaminazione possa propagarsi
- LA MISE è applicata direttamente dal soggetto interessato e dovrebbe essere attivata immediatamente
- Non è prevista una specifica fase progettuale né un'autorizzazione da parte dell'Autorità Pubblica, **in modo da procedere più rapidamente (?)**
- In caso di contaminazione di acque sotterranee, si **assume** che il movimento della falda comporti l'estensione del "pennacchio" di contaminazione e quindi la propagazione della contaminazione
- Pertanto la MISE è **quasi sempre prescritta** dalla pubblica autorità



Analisi temporale della
contaminazione da solventi
clorurati (TCE, 41 siti)

da ITRC, 1999



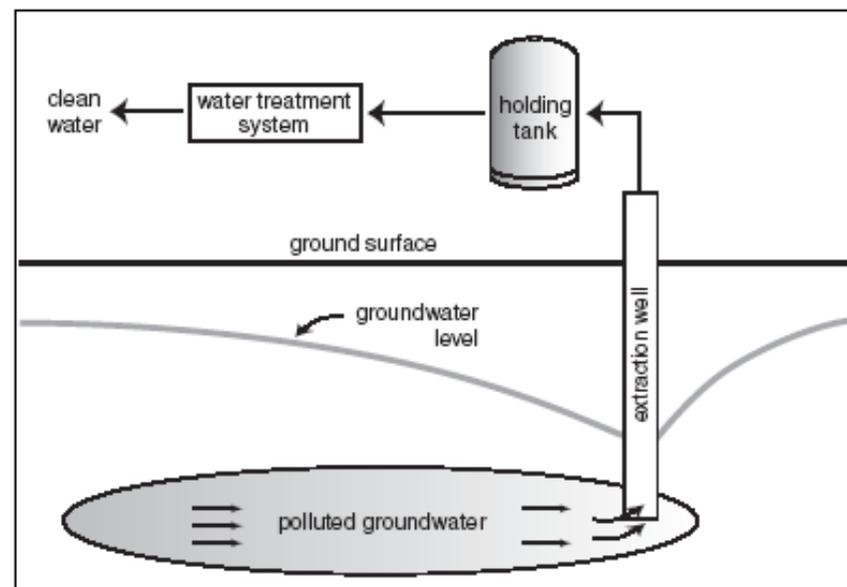
Dopo un tempo sufficientemente lungo (anni o decenni), anche in presenza di fonti attive, la contaminazione può raggiungere uno stato stazionario = la **concentrazione a valle** non crescerà ulteriormente

Può tuttavia essere giustificato adottare la MISE per un **principio di precauzione** (scarsa conoscenza sul comportamento del pennacchio di contaminazione e sui suoi potenziali effetti sui recettori)

Barriere "idrauliche" e "fisiche"

LA MISE è di solito uno sbarramento **attivo** ("idraulico"), con pozzi o barriere di pozzi emungimento

Classica configurazione **Pump and Treat (P&T)**: l'acqua sotterranea è prelevata, depurata e scaricata in corpo idrico superficiale.



Talvolta, sbarramento **passivo** ("fisico") con diaframmi impermeabili verticali: richiede comunque drenaggio delle acque, depurazione e scarico

Possibili criticità della MISE di acque sotterranee

- **Spesso, interventi complessi e impegnativi** sul piano tecnico ed economico (sbarramenti fisici fino a 60 km)
- **Difficile il coordinamento degli interventi: numerosi soggetti diversi che operano sullo stesso acquifero**
- **Necessità di permessi ad hoc** (acqua emunta = rifiuto, mancato uso di impianti già disponibili sul sito); **lunghi tempi di attivazione**
- **Progettazione solo idrodinamica (carenza di obiettivi "chimici", su attenuazione attesa a valle della barriera; monitoraggio a volte ridondante e poco valutabile)**
- **Mancanza di consenso** su trattamento e destino delle acque emunte

Combinazione di varie tipologie di barriera fisica ed idraulica

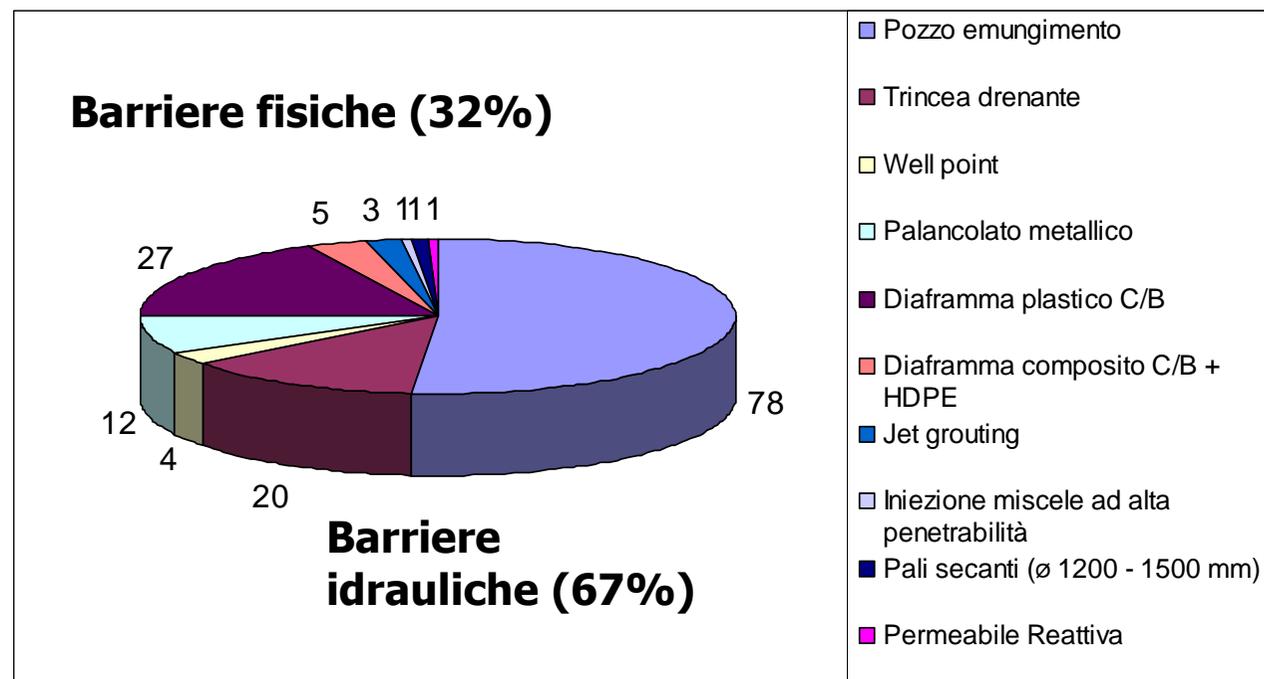


Interventi di MISE nel polo petrolchimico di Gela

Un'analisi tecnico-economica preliminare su circa un terzo dei siti contaminati di interesse nazionale

**Ripartizione dei
sistemi di
sbarramento di
acque di falda
(per tipologie)**

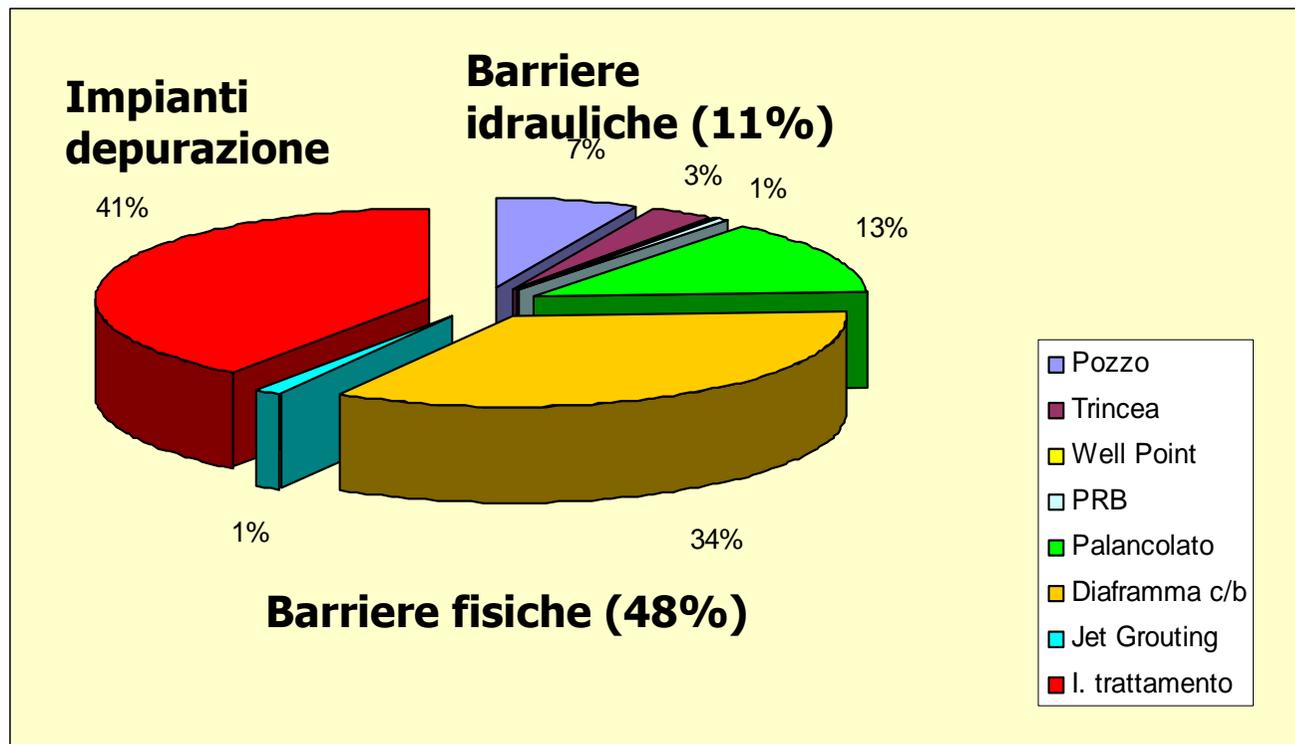
269 documenti



**Studio ENEA e "Sapienza" Università di Roma,
dati non pubblicati, cortesia di M. Maffucci e E. Rolle**

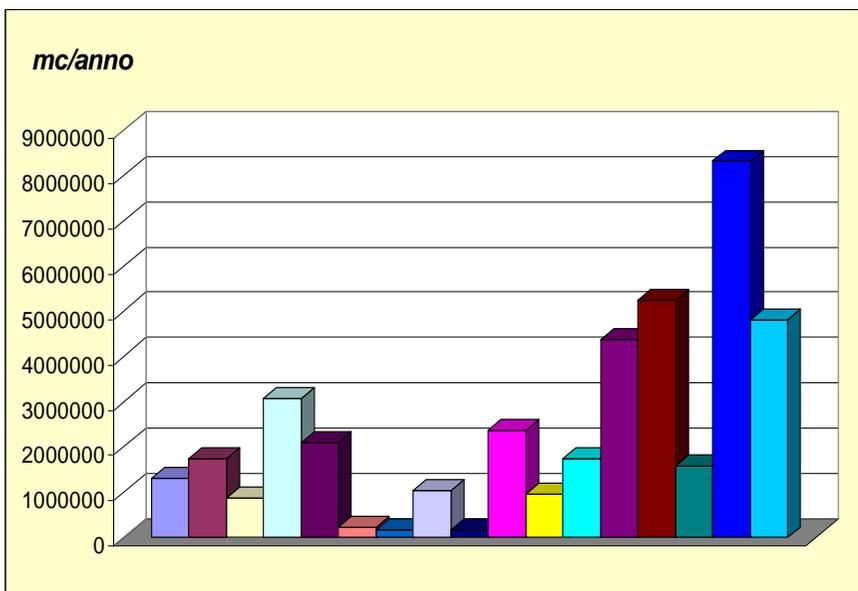
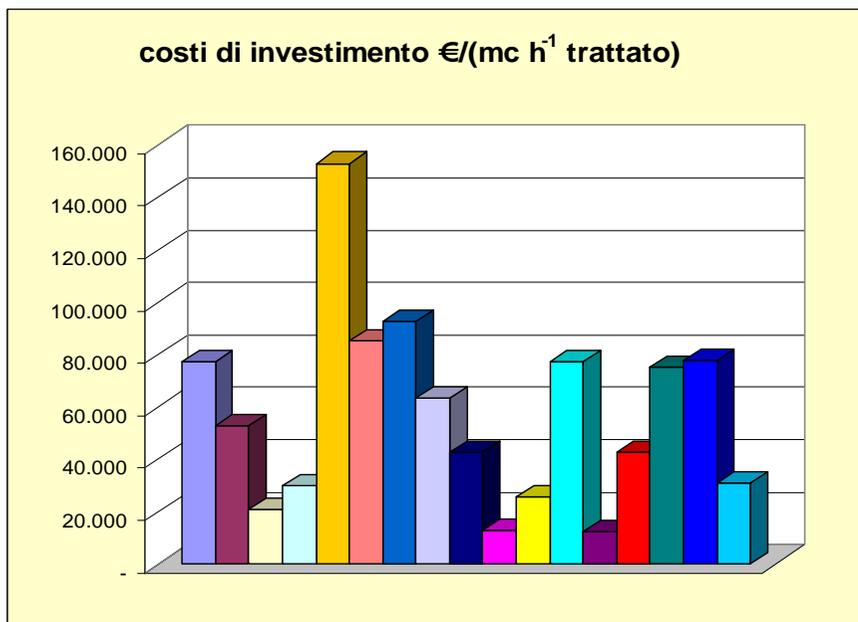
Un'analisi tecnico-economica preliminare su circa un terzo dei siti contaminati di interesse nazionale

**Ripartizione
dei costi di
investimento
per i sistemi di
sbarramento di
acque di falda
(costi di
progetto)**



Costo totale investimento: 604 milioni di € (17 siti)

**Studio ENEA - "Sapienza" Università di Roma
Dati non pubblicati, cortesia di M. Maffucci e E. Rolle**



Studio ENEA - "Sapienza" Università di Roma
 Dati non pubblicati,
 cortesia di M. Maffucci e E. Rolle

Impianti di depurazione di acque di falda (TAF)

costo di investimento medio:
57.300 $\text{€}/(\text{mc h}^{-1} \text{ trattato})$

Portata totale da trattare:
45 milioni di m^3/anno
(1.3 m^3/s)
 circa 450.000 A.E.

costo di gestione: **2.4 $\text{€}/\text{m}^3$**
 durata: **indefinita**

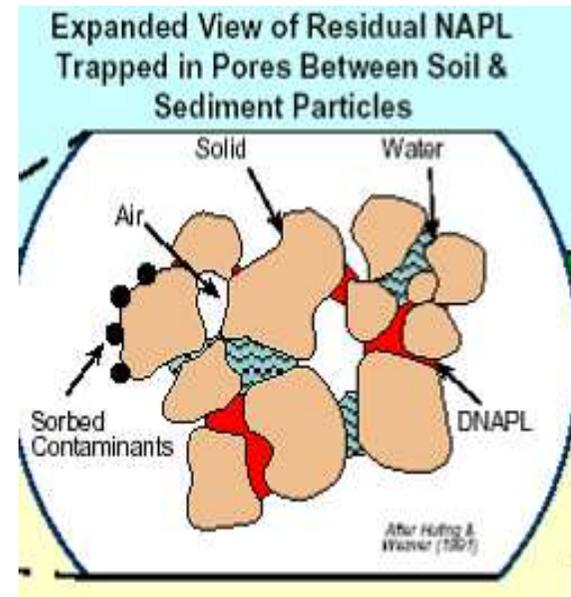
su 725 interventi di P&T censiti dall'EPA a partire dal 1982, **il 75% è ancora attivo**

Dallo sbarramento di emergenza alla bonifica

- Se è stato realizzato uno sbarramento d'emergenza, usualmente ed ovviamente esso diventa il principale sistema di bonifica della falda
- Tuttavia, lo scopo è differente (contenimento a valle vs risanamento a monte).

- Il tempo di bonifica non dipende dall'efficacia dello sbarramento ma da:

- ✓ rimozione/attenuazione delle sorgenti
- ✓ tempo di rinnovo della falda
- ✓ comportamento dei contaminanti

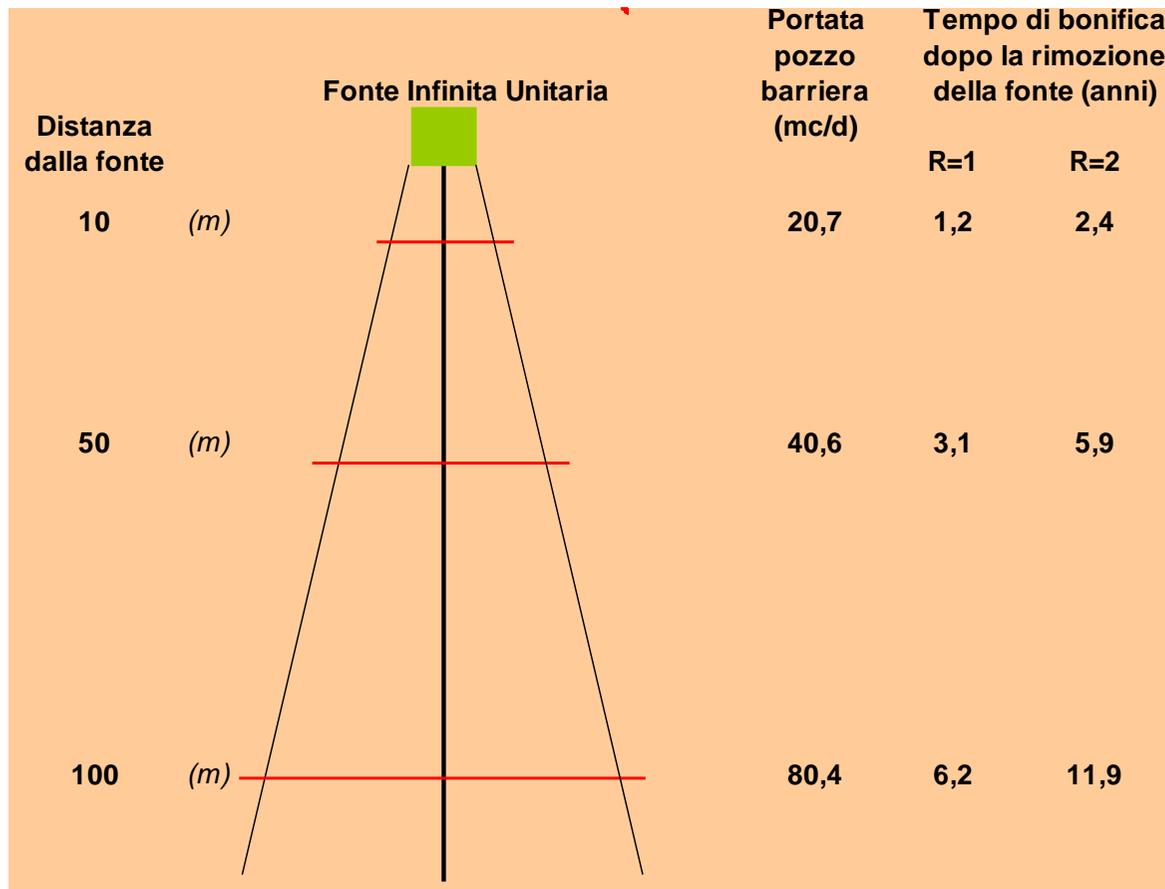


- Se i contaminanti sono adsorbiti o in fase separata, la velocità di risanamento è controllata dal lento rilascio: tempi di gestione molto lunghi
- I lunghi tempi di gestione sono spesso trascurati nella progettazione e nell'analisi dei costi
- La reiniezione dell'acqua trattata è accettata raramente

Posizionamento della barriera ed effetti sulla bonifica



Fonte	1	mc	Porosità	0,20	(-)
Concentrazione alla fonte	1000	(mg/l)	Velocità effettiva	0,000002	(m/sec)
Spessore acquifero	15	(m)	Dispersione Longitudinale	9,6	(m)
Conducibilità idraulica	1,0E-04	(m/sec)	Dispersione Trasversale	1,0	(m)
Gradiente idraulico	0,003	(-)	Dispersione Verticale	0,70	(m)



All'allontanarsi dalla fonte, per intercettare il fronte

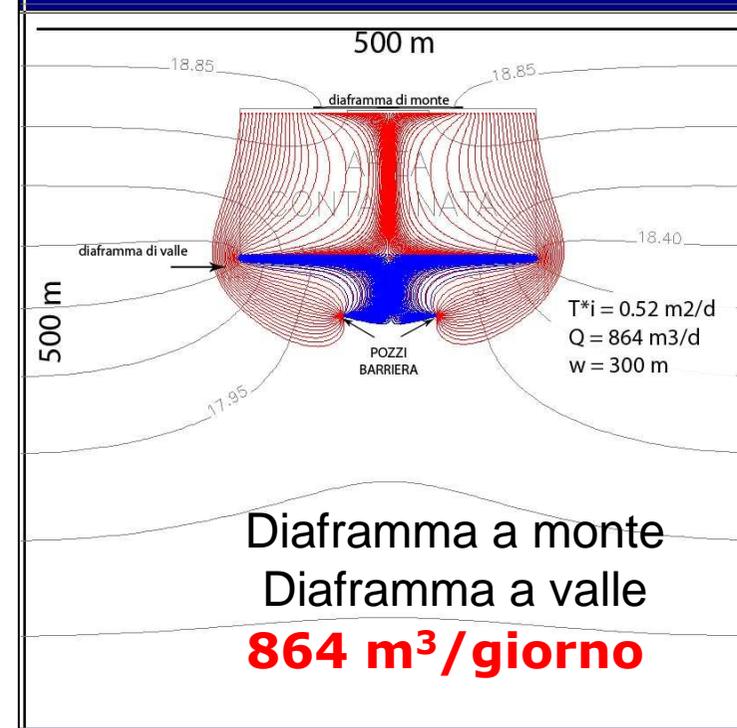
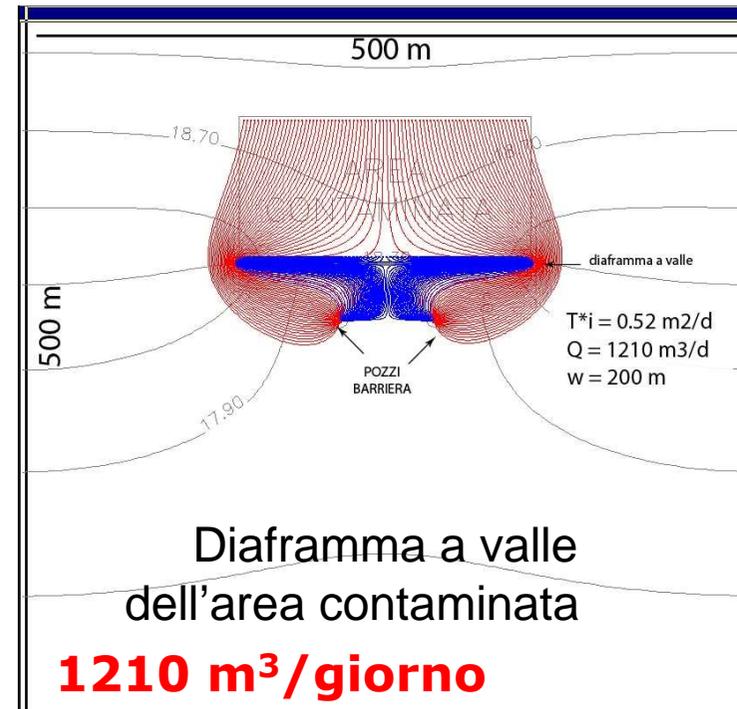
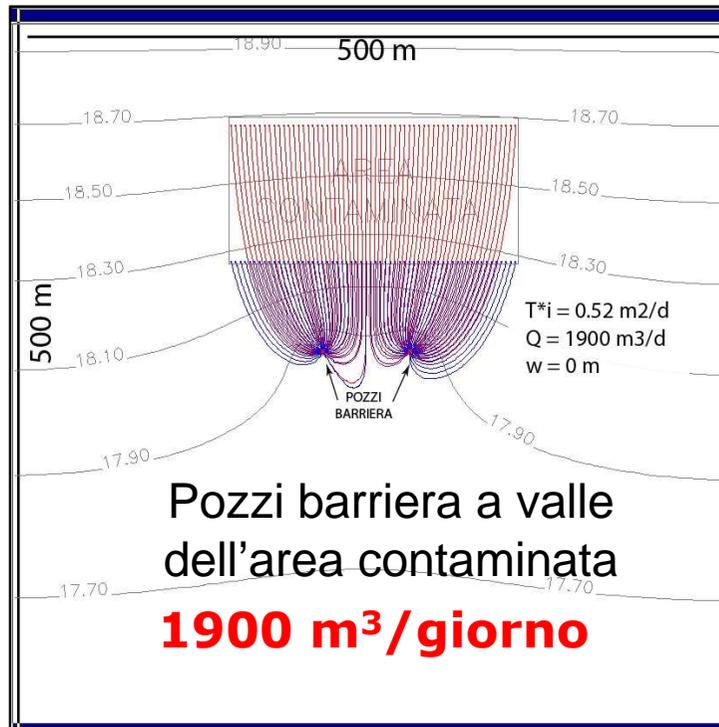
- aumenta la portata da emungere e trattare (ma si diluisce il contaminante)
- Caso limite: portata massima, nessun trattamento? (art. 243)

Dalla rimozione della fonte:

- Aumenta il tempo di risposta alla barriera
- L'effetto è più evidente se il contaminante è ritardato ($R > 1$) rispetto alla falda

Minimizzare la portata

Configurazioni tradizionali e non di barriere idrauliche, fisiche e miste



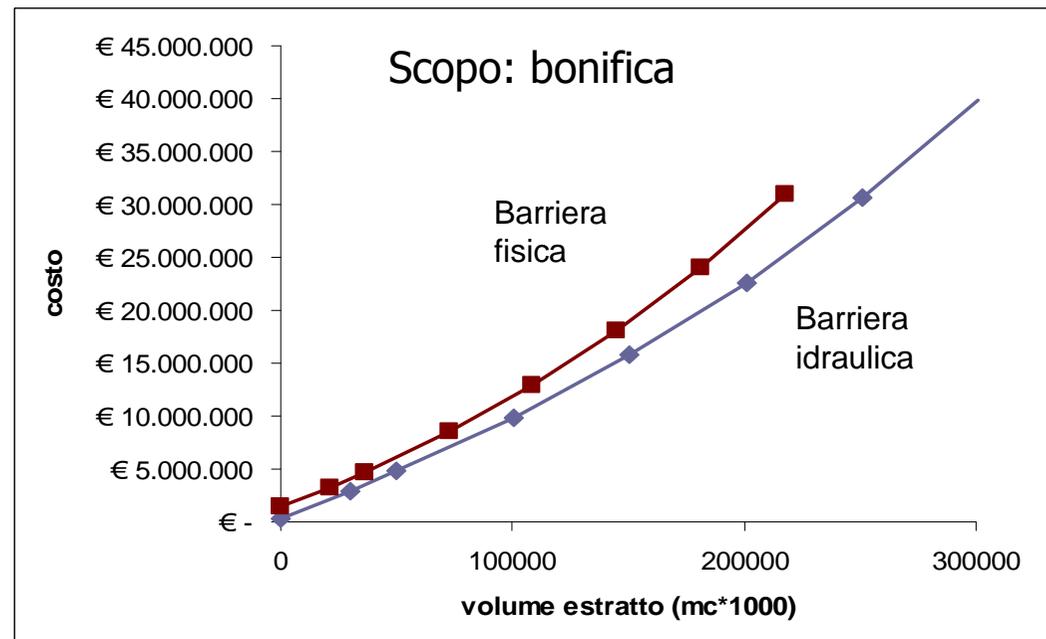
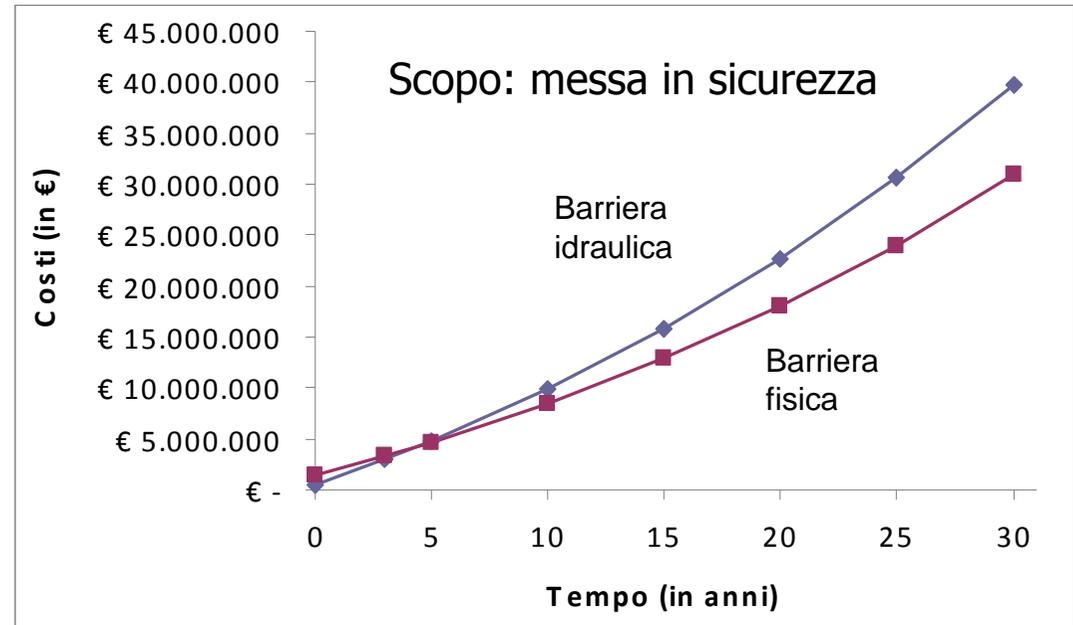
Dati non pubblicati

Cortesia di G. Beretta, Univ. Milano

Simulazione dei costi complessivi di realizzazione e gestione di barriere idrauliche e fisiche

Falda non confinata
Spessore saturo: 30 m
Gradiente idraulico: 0.25%
Soggiacenza: 5 m
Conducibilità idraulica orizzontale (kh) 1000 (m/d)
Anisotropia della conducibilità idraulica (kz/kh) 0.1

Per i costi unitari di gestione del trattamento delle acque contaminate, si è stimato un valore medio di 2,5 €/m³ (intervallo compreso tra 1,4 e 4,0 €/m³).



Destino finale dell'acqua estratta e trattata

- Anche quanto "tecnicamente" fattibile (valori limite compatibili), la reiniezione non è di solito preferita (difficoltà di autorizzazione) = **non viene preservata la risorsa dal punto di vista quantitativo.**
- L'acqua di falda trattata può essere riutilizzata come acqua di processo (opzione preferenziale, **risparmio potenziale di acqua di miglior qualità**)
- Più frequentemente essa viene scaricata in fognatura o in corpi idrici superficiali
- In quest'ultimo caso, mancanza di consenso sui limiti allo scarico e sulla natura o meno di rifiuto dell'acqua emunta (Art. 243).

Articolo 243 Acque di falda

1. Le acque di falda emunte dalle falde sotterranee, nell'ambito degli interventi di messa in sicurezza e bonifica di un sito, possono essere scaricate, direttamente o dopo essere state utilizzate in cicli produttivi in esercizio nel sito stesso, nel rispetto dei **limiti di emissione di acque reflue industriali in acque superficiali** di cui al presente decreto.

Articolo 101

Criteri generali della disciplina degli scarichi

1. Tutti gli scarichi sono disciplinati in funzione del rispetto degli obiettivi di qualità dei corpi idrici e devono comunque rispettare i valori limite previsti nell'Allegato 5 alla parte terza del presente decreto.
2. Ai fini di cui al comma 1, le regioni, nell'esercizio della loro autonomia, tenendo conto dei carichi massimi ammissibili e delle migliori tecniche disponibili, definiscono i valori-limite di emissione, diversi da quelli di cui all'Allegato 5 alla parte terza del presente decreto, sia in concentrazione massima ammissibile sia in quantità massima per unità di tempo in ordine ad ogni sostanza inquinante e per gruppi o famiglie di sostanze affini.....

Articolo 108

Scarichi di sostanze pericolose

1.....

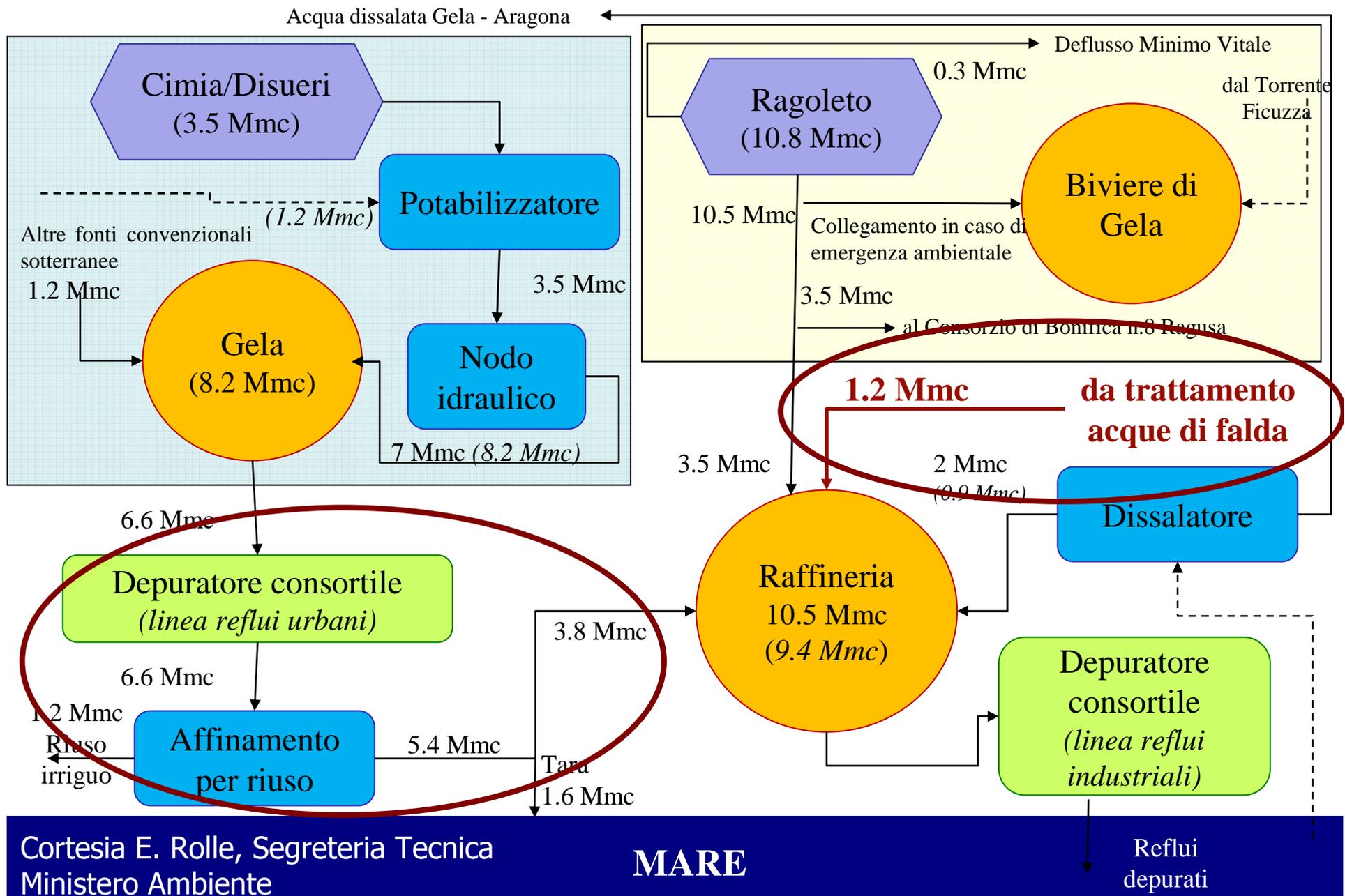
2. Tenendo conto della **tossicità, della persistenza e della bioaccumulazione della sostanza considerata nell'ambiente** in cui è effettuato lo scarico, l'autorità competente in sede di rilascio dell'autorizzazione può fissare, nei casi in cui risulti accertato che i valori limite definiti ai sensi dell'articolo 101, commi 1 e 2, impediscano o pregiudichino il conseguimento degli obiettivi di qualità previsti nel Piano di tutela di cui all'articolo 121, **anche per la compresenza di altri scarichi di sostanze pericolose, valori-limite di emissione più restrittivi** di quelli fissati ai sensi dell'articolo 101, commi 1 e 2.

3.

4.....

5 Per le acque reflue industriali contenenti le sostanze della Tabella 5 dell'Allegato 5..... l'autorità competente può richiedere che gli scarichi parziali contenenti le sostanze della tabella 5.... siano **tenuti separati dallo scarico generale e disciplinati come rifiuti.**

Bilancio idrico previsto nel comprensorio di Gela



La bonifica “sostenibile” delle acque sotterranee

- Ripristinare lo stato originario nel quadro generale del raggiungimento degli obiettivi di qualità (parte III del D.Lgs. 152/2006).
- Recuperare gli usi potenziali della risorsa
(tra cui, conservazione quantitativa della risorsa idrica sotterranea)
- Minimizzare la produzione di rifiuti (tra cui, l'estrazione di acqua)
- Favorire l'uso del sito contaminato e la sua riqualificazione economica

“Driving forces” dalla normativa più recente

- Siti di preminente interesse pubblico per la riqualificazione economica (art. 252bis, D.Lgs 152/2006 e s.m.i.) = **Progetti di bonifica contestuali e compatibili con interventi per lo sviluppo economico produttivo, accordi di programma** (3 MLD €)
- Recente recepimento (D. Lgs. 30/2009) della Direttiva 118/2006/CE sulle acque sotterranee = definizione di **stato originario, obiettivi di qualità, scenari temporali e deroghe** per la tutela quantitativa e qualitativa della risorsa idrica
- Danno ambientale (parte VI, D.Lgs 152/2006) = **riparazione finalizzata al ripristino dello stato originario chimico e quantitativo**
- Possibile futura Direttiva Quadro sulla Protezione del Suolo = **protezione delle diverse funzioni del suolo, tra cui protezione risorse idriche**

Ottimizzare la gestione delle acque emunte

Incentivare l'uso di tecnologie in situ e minimizzare il ricorso (portate e/o tempi) all'emungimento/drenaggio delle acque sotterranee

Se emungimento/drenaggio comunque necessario

Favorire il riutilizzo in sostituzione dell'uso di altre risorse non contaminate o la reiniezione (ove possibile a costi accettabili)

Se comunque occorre lo scarico in acque superficiali

Trattamento delle acque emunte, con migliori tecnologie disponibili a costi accettabili. **Da una bonifica di acque sotterranee non può derivare un aumento significativo del carico di contaminanti su un altro corpo idrico**

Limiti agli scarichi articolati caso per caso in funzione di obiettivi di qualità del corpo idrico recettore e natura delle sostanze contaminanti (pericolose, persistenti, ecc.), come già previsto per scarichi di acque reflue industriali (parte III, D.Lgs 152/06, in particolare art. 108)

L'autorità competente può comunque prescrivere o disporre eventuali misure aggiuntive (**riparazione complementare o compensativa**, Direttiva sul "danno ambientale")

Verso tecnologie più avanzate e sostenibili

Perché "sbarrare" l'acqua se si può sbarrare il contaminante?

Le tecnologie "in situ" operano direttamente nella falda contaminata, senza estrazione e scarico dell'acqua

Per alcune tecnologie di bonifica *in situ* sembra esistere un "ritardo italiano" rispetto alle applicazioni internazionali

Barriere reattive permeabili (PRB)

Trattamenti "in situ" chimici o biologici

Trattamenti "in situ" elettrochimici

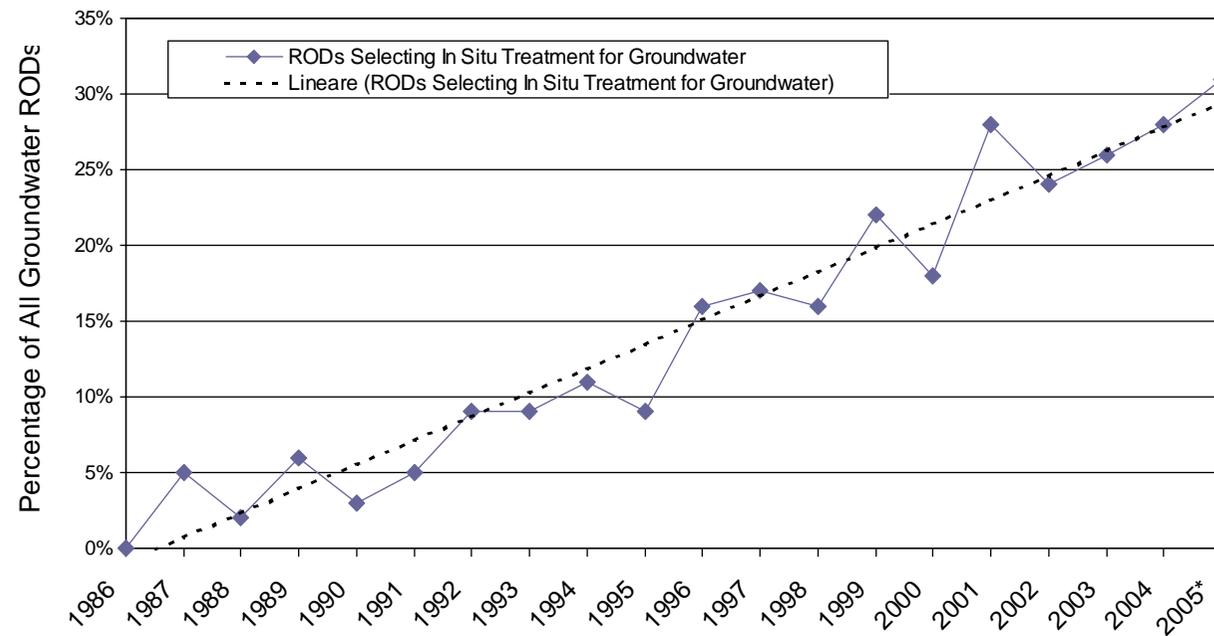
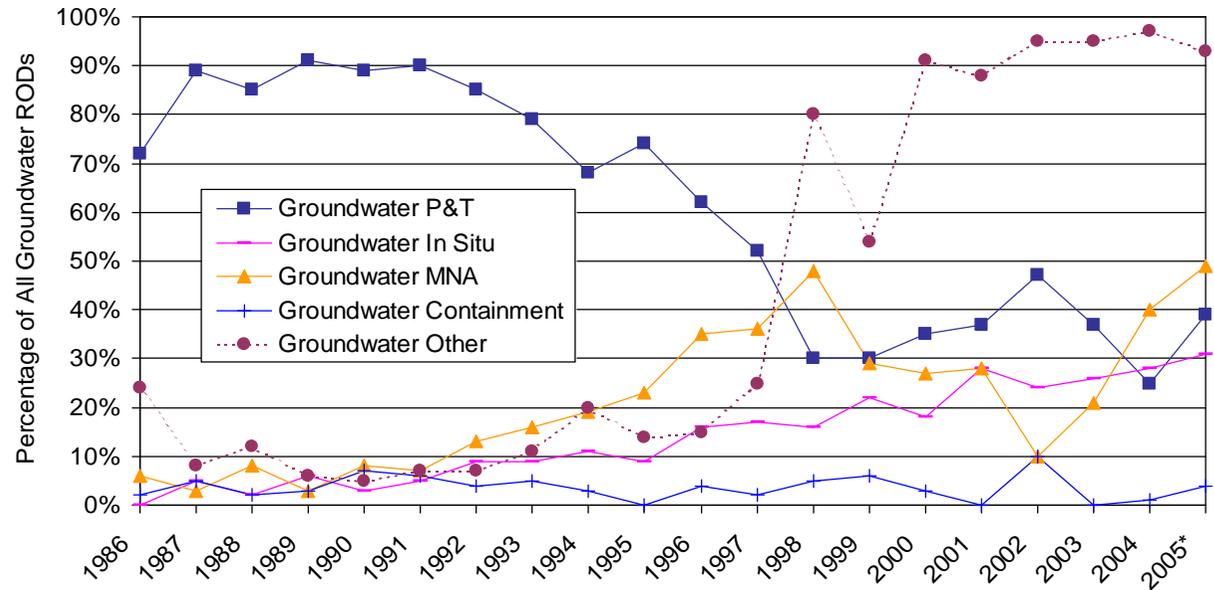
Attenuazione naturale monitorata (MNA)

Tuttavia, alcune esperienze sono ormai in corso.

Da parte dell'amministrazione pubblica ne viene accettata un'applicazione come *misure di "supporto"*, in presenza di un sistema di messa in sicurezza della falda contaminata

Groundwater Remediation in USA (National Priority List)

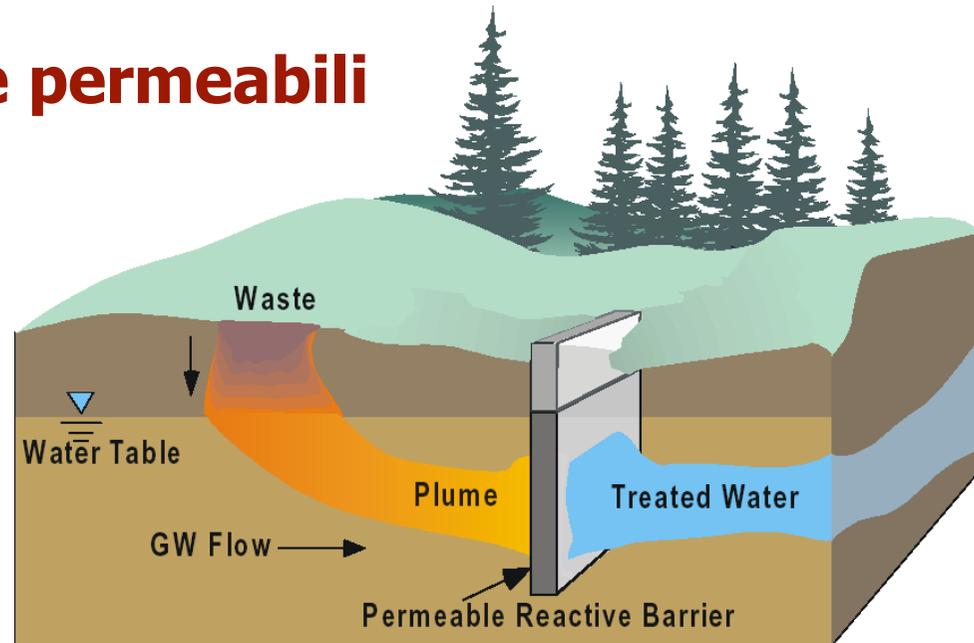
tratto da:
 Treatment Technologies for
 Site Cleanup: Annual
 Status Report (ASR, 12th
 Edition)
 EPA-542-R-07-012,
 September 2007,
www.epa.gov/tio,
<http://clu-in.org/asr>



Barriere reattive permeabili

Più di 100 in US/Canada
Più di 30 in Europa

**Applicazione consolidata
con ferro zerovalente per
solventi clorurati
(contaminazione più
frequente anche in Italia)**



- Nessuna estrazione di acqua (**protezione quantitativa**)
- No energia: flusso passivo, dovuto al gradiente idraulico naturale
- A lungo termine, minori costi (soprattutto di gestione)
- **Progetto idraulico simile a sbarramenti** + test di laboratorio
- **Possibile integrazione o riconversione di barriere fisiche**

Possibili limitazioni e criticità

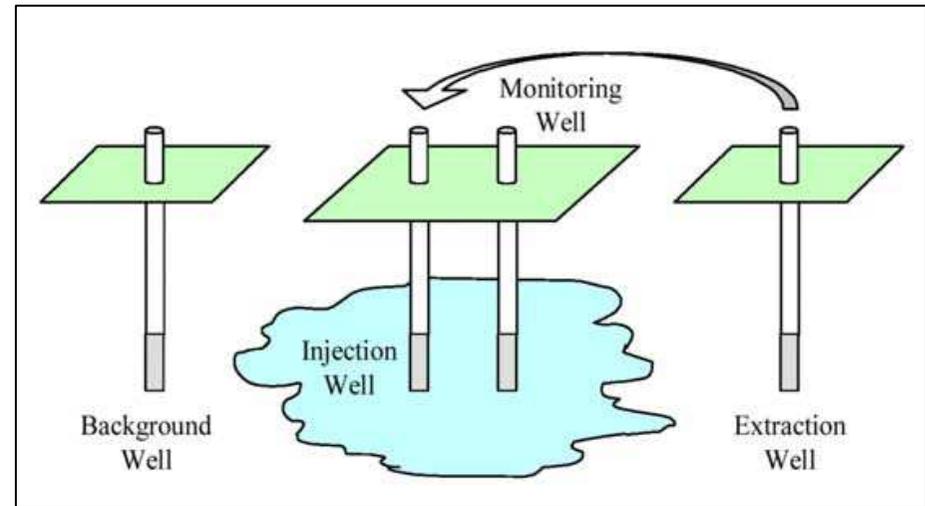
- Eventuali problemi realizzativi (profondità elevata, sottoservizi)
- Possibile perdita di prestazione a lungo termine (es. cammini preferenziali). Necessità di **monitoraggio accurato**
- Difficoltà se valori limite molto bassi e flussi elevati

Risanamento in situ per via chimica o biologica

Uso dell'acquifero come reattore chimico o biologico (sfruttando il flusso naturale o modificato). Spesso necessario aggiungere sostanze chimiche

Vantaggi

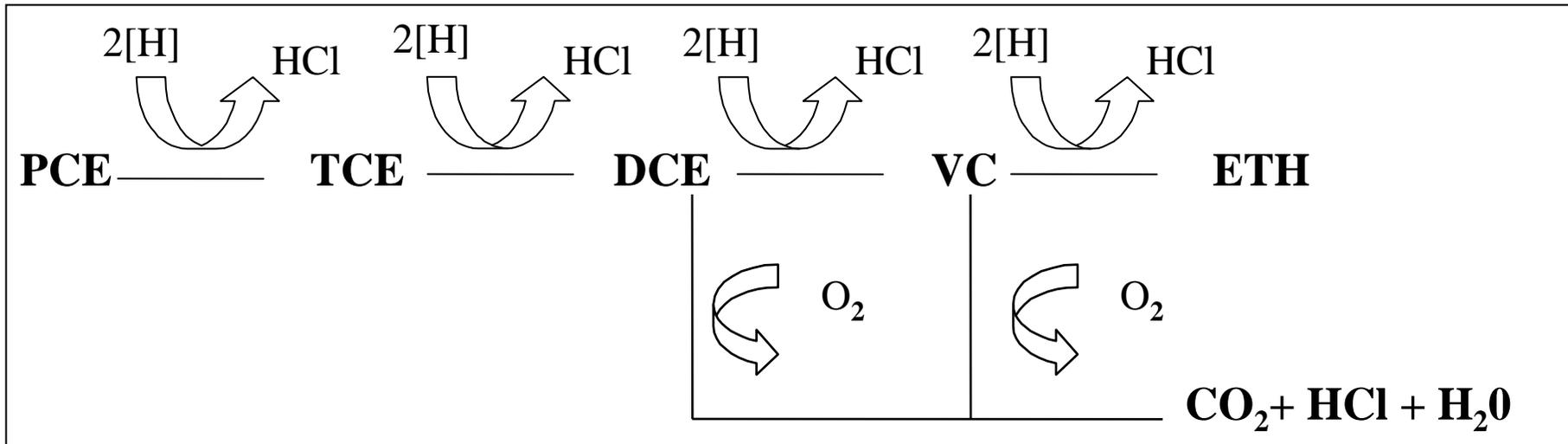
- Assenza di trattamento esterno e scarico di acqua
- Minore energia di pompaggio
- Minore disturbo dell'uso del sito
- Degradazione effettiva dei contaminanti
- Azione sulla sorgente più che sul pennacchio
- Spesso, efficaci su fasi separate (es. DNAPL)



Possibili problemi

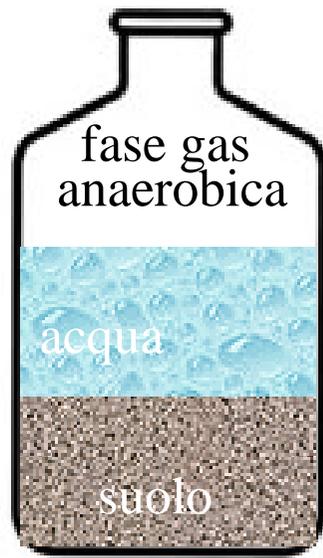
- Possibile difficoltà nel raggiungere valori limite molto bassi
- L'iniezione di sostanze chimiche in acqua di falda è sottoposta a limitazioni specifiche (**Direttiva 2000/60/EC**)
- Possibile contaminazione secondaria
- Procedura sito-specifica, carenza di metodologie standardizzate
- Generalmente necessari test pilota su campo
- Carenza di consenso generale e più difficile autorizzazione

Biorisanamento in situ di solventi clorurati



- **Declorazione riduttiva (RD)** da parte di consorzi anaerobici indigeni, stimolata mediante ammendanti (substrati organici), con eventuale "bioaugmentation" (aggiunta di inoculi specializzati)
- Molti batteri decloranti (es. *Dehalococcoides* spp) usano come donatore di elettroni l' H_2 prodotto dalla fermentazione di substrati organici
- Vari gruppi microbici competono sia per il substrato organico che per i suoi prodotti di fermentazione (H_2 , acetato, etc.)
- Occorre valutare come stabilire condizioni ottimali, in funzione delle caratteristiche idrodinamiche, geochimiche e microbiologiche del sito (es. per evitare **possibile accumulo di cloruro di vinile**)
- Occorre una scelta accurata dei substrati ammendanti e del sistema di aggiunta, effettuando sia studi di microcosmo in laboratorio che test pilota sul campo

Microcosmi e/o test di campo



MICROCOSMI per

- Verificare la presenza di microrganismi nativi dechloranti ed i loro prodotti finali
- Confrontare diversi donatori di elettroni e la necessità di ulteriori fattori di crescita
- Valutare l'influenza di metabolismi competitivi e la relativa richiesta di ammendanti
- Valutare i possibili effetti di co-contaminanti e altre sostanze presenti nell'acqua sotterranea (es. inibenti)
- Verificare l'effetto dell'aggiunta di inoculi specializzati (bioaugmentation)

TEST DI CAMPO per

- Definire la fluidodinamica su scala pilota mediante test con tracciante
- Verificare gli studi di microcosmo su scala pilota o direttamente sostituirli (di solito, test con singolo ammendante)
- Valutare il sistema di aggiunta e consentire l'ulteriore scale-up alla scala piena

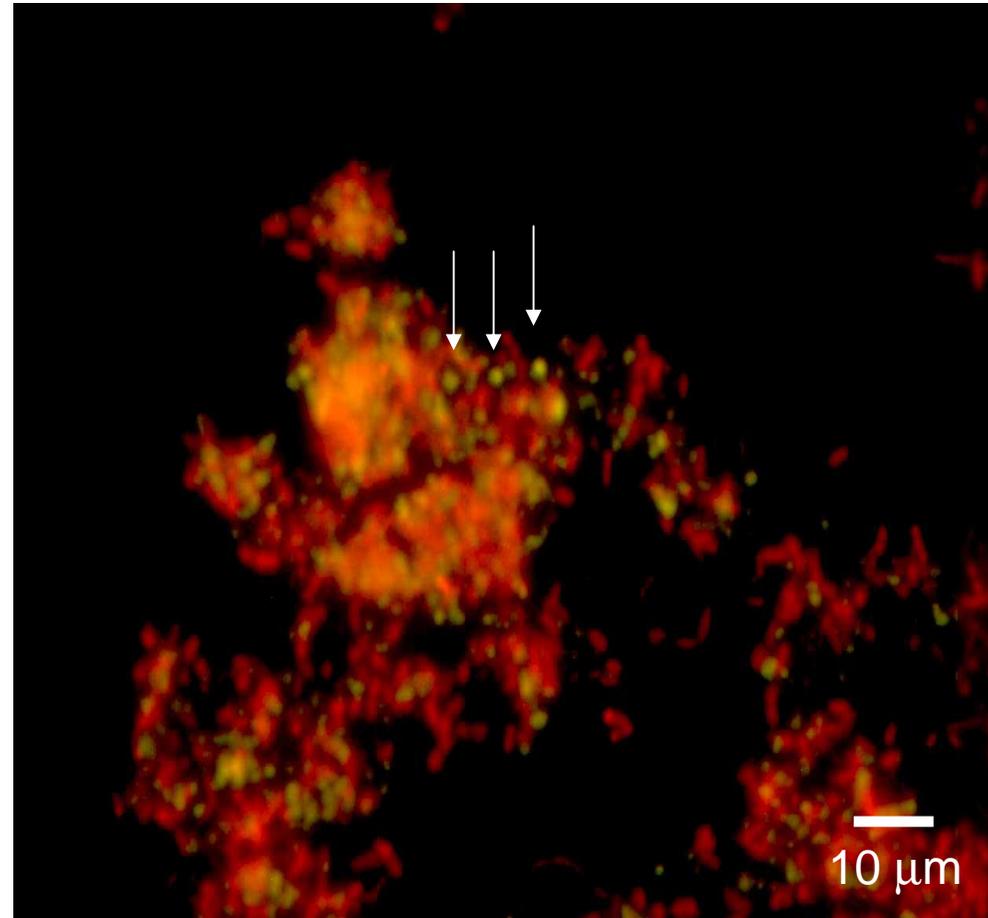


**Identificazione speditiva di *Dehalococcoides spp.*,
unico microrganismo in grado di effettuare la declorazione
completa fino ad etilene**

**Sviluppo e
applicazione di sonde
specifiche di
Fluorescent In Situ
Hybridisation (FISH)**

Rule of thumb: se non è presente
Dehalococcoides spp. è poco
probabile che si ottenga completa
RD fino ad etilene.

Domani saranno probabilmente
disponibili sonde specifiche per
prevedere il possibile accumulo
intermedio di VC

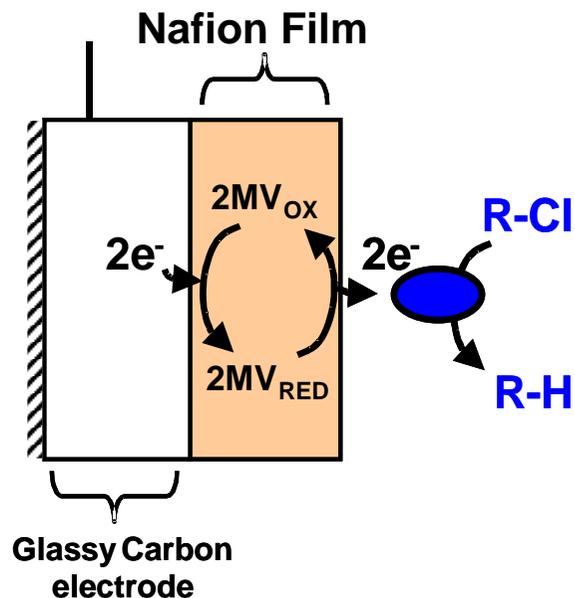


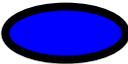
Cortesia di S. Rossetti e V. Tandoi, IRSA-CNR

Aulenta et al., Applied Microbiology and Biotechnology, 64, 206-212, 2004.

Come migliorare selettività e controllo dell'aggiunta di donatori di elettroni per la dechlorazione riduttiva?

BioElectrochemically Assisted Reductive Dechlorination (BEARD)



 *Dechlorinating microorganisms*



$$E^{\circ} = -440 \text{ mV (vs. SHE)}$$

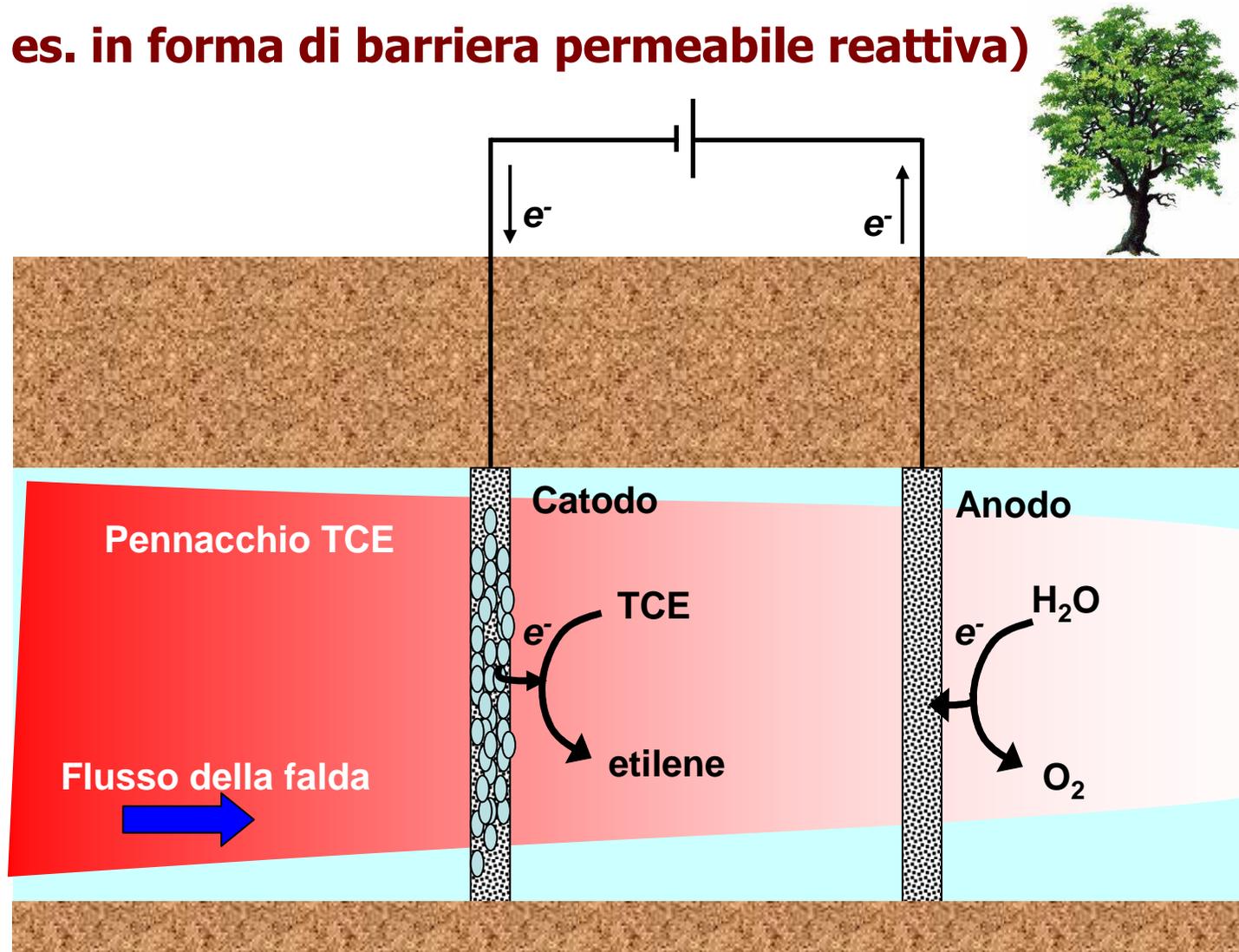
Il donatore di elettroni per la dechlorazione riduttiva biologica del TCE è un elettrodo solido a potenziale applicato, modificato con **Metil Viologeno** (Aulenta et al, EST, 2007 e 2008).

In condizioni appena più riducenti, il trasferimento di elettroni può avvenire anche in assenza di Metil Viologeno (dati ancora non pubblicati).

Ricerca iniziata come "curiosity driven", senza finanziamenti esterni

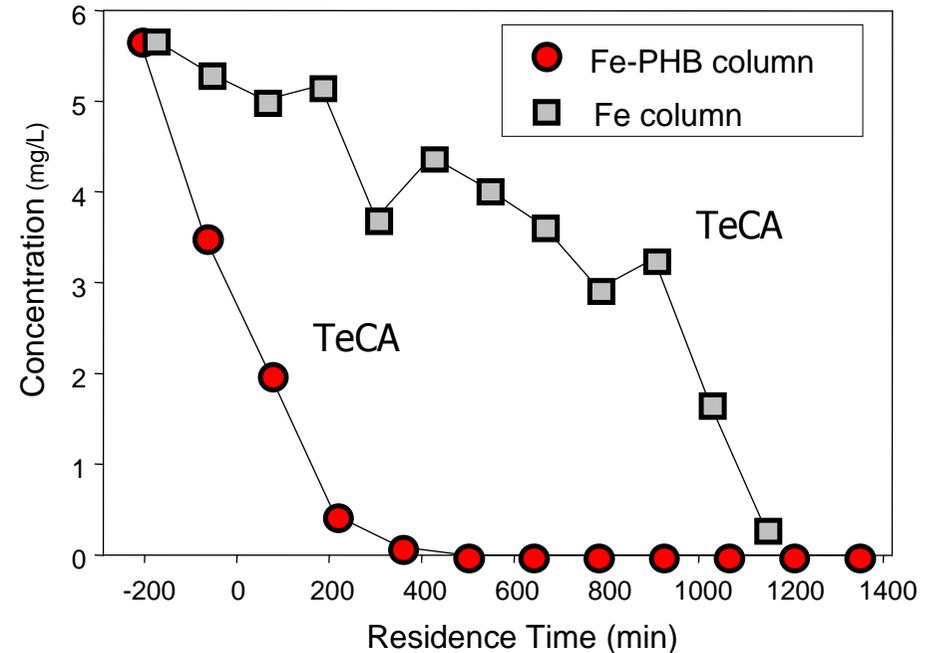
In collaborazione con S. Panero e P. Reale

Possibile applicazione in situ del processo BEARD (ad es. in forma di barriera permeabile reattiva)

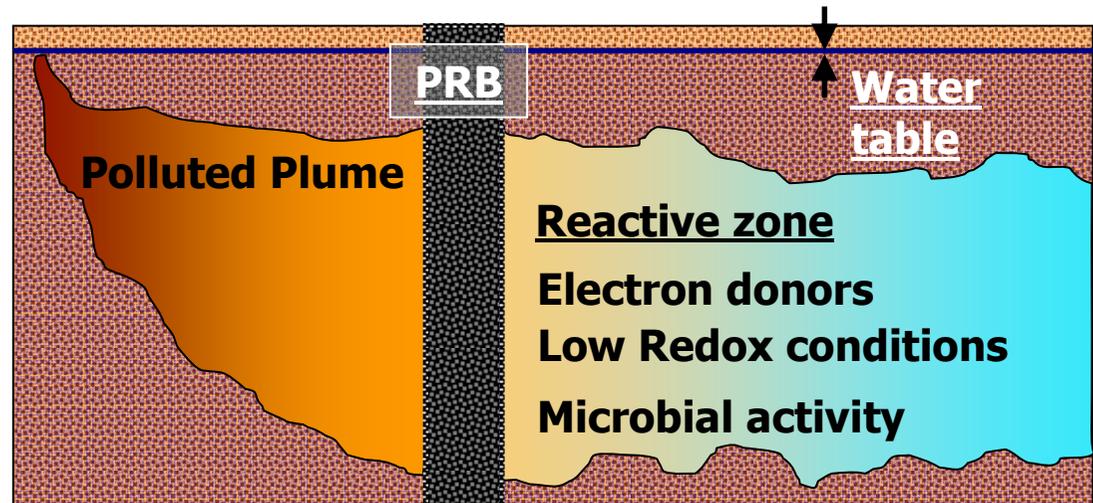


PRB con $^{\circ}\text{Fe}$ e polimeri biodegradabili a lento rilascio

- I prodotti di fermentazione modificano le condizioni nella PRB e possono accelerare la riduzione chimica dei composti clorurati
- Nella PRB può attivarsi la riduzione biologica su composti resistenti alla riduzione chimica su $^{\circ}\text{Fe}$ (con bioaugmentation)



- I prodotti di fermentazione sono trasportati a valle della PRB e intensificano i processi di attenuazione naturale



Progetto di ricerca industriale con Fenice spa, finanziamento MIUR

Le tecnologie in situ richiedono una progettazione di qualità

- **Know-how specifico sulla tecnologia proposta**
- **Approccio maggiormente sito-specifico:**
 - **caratterizzazione dedicata**
 - **sperimentazione su campo in scala pilota**
 - **progettazione dei controlli e monitoraggi**

Ogni sito va considerato un sito di studio

- **Fase di valutazione e progettazione più costosa e lunga**
- **Necessità di permessi specifici per le attività di studio su campo**
- **Riluttanza del committente ad affrontare sperimentazione in assenza di un consenso preliminare della pubblica Amm.ne**

Agganciare un progetto di ricerca e sviluppo ad ogni sito importante, con funzioni pilota e dimostrativa

- **Coordinare le ricerche, accrescerne le dimensioni e trasferire i risultati**
- **Essenziale per ricerca su campo: inserire autorità locali nei progetti e i progetti nel percorso amministrativo.**
- **Attraverso il sistema di ricerca europeo, scambiare ricerca tra siti italiani e di altri paesi**
- ***Il sistema della ricerca pubblica come garante scientifico e cerniera del rapporto tra autorità pubblica e soggetti obbligati?***

Ringrazio

**i componenti della Segreteria Tecnica ed esperti presso il
Ministero dell'Ambiente:**

L. Musmeci, G.P. Beretta, P. Gianforte, G. Mininni, L. Raffaelli

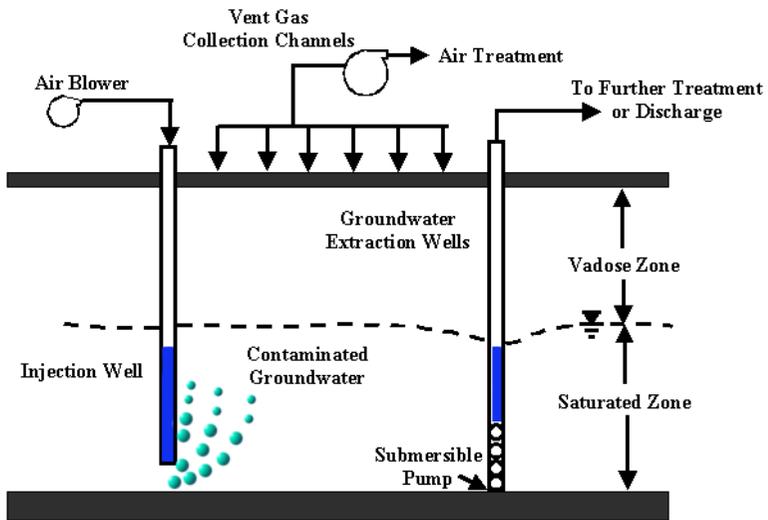
i colleghi del gruppo di ricerca:

**M.Beccari, M. Petrangeli Papini, F. Aulenta, P.Viotti, M.Leccese,
E. Rolle, Sapienza Università di Roma
V.Tandoi, S. Rossetti, CNR-IRSA**

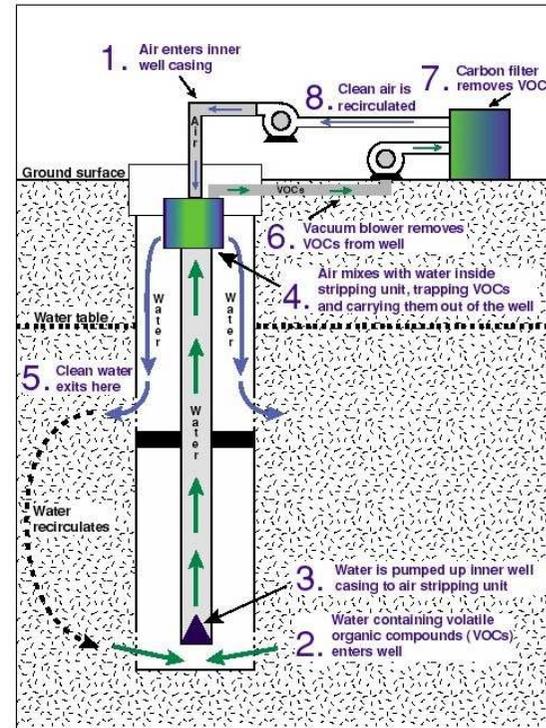
Grazie dell'attenzione

e-mail: mauro.majone@uniroma1.it

AIR SPARGING



IN-WELL AIR STRIPPING



Art. 300 – DANNO AMBIENTALE

«**danno ambientale**»: qualsiasi deterioramento misurabile, diretto o indiretto, di una risorsa naturale o dell'utilità assicurata da quest'ultima

«**danno ambientale alle acque** »:
qualsiasi danno che incida in modo significativamente **negativo sullo stato ecologico, chimico e/o quantitativo** e/o sul potenziale ecologico delle acque interessate, quali definiti nella direttiva 2000/60/CE.....;

«**danno ambientale al terreno**»:
qualsiasi contaminazione del terreno che crei un **rischio significativo di effetti negativi sulla salute umana** a seguito dell'introduzione diretta o indiretta nel suolo, sul suolo o nel sottosuolo di sostanze, preparati, organismi o microrganismi

RIPARAZIONE DEL DANNO AMBIENTALE (art. 302 Definizioni)

- nel caso delle acque, delle specie e degli habitat protetti, il ritorno delle risorse naturali o dei servizi danneggiati alle condizioni originarie;
- nel caso del terreno, l'eliminazione di qualsiasi rischio di effetti nocivi per la salute umana e per la integrità ambientale

In ogni caso la riparazione deve consistere nella riqualificazione del sito e del suo ecosistema, mediante qualsiasi azione o combinazione di azioni, comprese le misure di attenuazione o provvisorie, dirette a riparare, risanare o, qualora sia ritenuto ammissibile dall'autorità competente, sostituire risorse naturali o servizi naturali danneggiati.

Per un approccio sostenibile alle bonifiche di acque sotterranee

- Recuperare gli usi potenziali delle risorse suolo ed acqua
(tra cui, conservazione quantitativa della risorsa idrica sotterranea)
- Minimizzare la produzione di rifiuti (tra cui, l'estrazione di acqua)
- Favorire l'uso del sito contaminato e la sua riqualificazione economica

Ricerca e sviluppo

- Da P&T (waste-and energy-intensive) a **tecnologie in situ (knowledge-intensive)**
- **Da "plume oriented" a "source-oriented"**: agire più vicino possibile alle fonti e minimizzare i volumi, trarre vantaggio dai processi naturali a valle, calibrare l'intervento sugli stadi cineticamente controllanti
- **Più caratterizzazione "up-stream"**: caratterizzazione sito-specifica, calibrare caratterizzazione su tecnologia, cercare le fonti (es. DNAPL), combinare le tecniche (chimiche, geofisiche, microbiologiche), determinare i profili verticali, verificare i bilanci di materia, usare modellizzazione avanzata
- **Più caratterizzazione "down-stream"**: valutare gli impatti potenziali (test ecotossicologici), preservare le condizioni naturali (sostanza organica, tessitura del suolo, attività biologica), progettare il monitoraggio.