

■ Sabrina Saponaro, Luca Bonomo

S. Saponaro - Politecnico di Milano, Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Infrastrutture varie, Ambientale, Rilevamento - sezione ambientale,

BONIFICA DI SITI

Ossidazione chimica in situ per



TI CONTAMINATI

il trattamento della zona satura



L'ossidazione chimica *in situ*, una tecnologia innovativa che può essere applicata per il risanamento di acque sotterranee e acquiferi contaminati da inquinanti organici. Gli autori illustrano i principi su cui la tecnica è basata, il campo di applicazione e i principali aspetti da tenere in considerazione.

Le attività industriali svolte, soprattutto negli anni passati, in mancanza di adeguata normativa a protezione dell'ambiente hanno causato la contaminazione di molti siti in tutto il mondo industrializzato. Tra le sostanze organiche più frequentemente rinvenute in terreni e/o acque sotterranee si annoverano gli idrocarburi del petrolio e gli additivi di sintesi dei relativi prodotti, gli idrocarburi clorurati, gli idrocarburi policiclici aromatici (Ipa) e gli esplosivi.

In risposta alla crescente necessità di affrontare il risanamento delle risorse naturali inquinate, sono state sviluppate tecnologie di trattamento sia di tipo *in situ* che *ex situ*.

Spesso l'introduzione di una nuova tecnica è legata a un problema irrisolto, sia in relazione alla matrice e/o ai contaminanti da trattare, sia alle limitazioni di

tecniche di intervento precedentemente sviluppate; la velocità con la quale si giunge alla concreta applicazione può tuttavia variare notevolmente da caso a caso, con particolare riferimento alle tecnologie *in situ*. La dicitura "tecnologia innovativa" per il risanamento di terreni e/o acque sotterranee è in un certo qual modo elusiva, in ragione sia della differente percezione che ne possono avere i differenti attori coinvolti in vari luoghi di applicazione, sia per la continua evoluzione cui essa può essere soggetta, nonostante raramente possa essere basata su un nuovo principio.

Un esempio è quello dell'ossidazione chimica *in situ* (In Situ Chemical Oxidation - Isco), applicata da anni negli Stati Uniti con agenti quali il permanganato di potassio o di sodio, l'ozono in forma gassosa o i reagenti tipo Fenton, ma innovativa negli stessi

Usa allorché si considerino reattivi emergenti quali il persolfato di sodio o potassio. In Italia è da considerarsi innovativa in tutte le sue varianti, in considerazione della limitatissima applicazione in campo a oggi effettuata.

Principio e applicabilità della Isco

L'Isco consiste nell'introduzione di un agente ossidante nel sottosuolo (Figure 1 e 2), con l'obiettivo di trasformare i contaminanti presenti nel terreno e/o nelle acque sotterranee in composti non pericolosi. Le reazioni che avvengono nel sottosuolo sono molteplici e

legate, oltre che alle caratteristiche chimico-fisiche specifiche dell'ambiente di applicazione, ai reattivi utilizzati [1, 2, 3]. In Tabella 1 sono riassunti gli aspetti salienti discussi nel seguito.

Permanganato

Il permanganato (MnO_4^-) ossida gli inquinanti per scambio diretto di elettroni con questi ultimi; in un ampio intervallo di valori di pH (3,5-12), un prodotto di reazione è MnO_2 in forma di precipitato. Possono essere utilizzati due differenti sali di permanganato, di potassio - $KMnO_4$ o di sodio - $NaMnO_4$. $KMnO_4$ è un solido che,

prima dell'applicazione, deve essere miscelato con acqua (solubilità dell'ordine di 60 g/l); viene tipicamente iniettato come soluzione di concentrazione compresa tra 5 g/l e 20 g/l, talora fino a 40 g/l. $NaMnO_4$ è commercializzato come soluzione acquosa concentrata al 40% (400 g/l), ma viene usualmente diluito (indicativamente a 200 g/l) prima dell'impiego. Tra i due sali, $NaMnO_4$ è da preferire in ragione della maggiore tendenza di $KMnO_4$ alla precipitazione, con conseguente potenziale intasamento dei pozzi d'iniezione e riduzione della permeabilità dell'acqui-



fero. La velocità di reazione del permanganato nel sottosuolo è relativamente lenta, consentendo distanze di trasporto maggiori rispetto a quelle degli altri ossidanti in considerazione. Iniettato nel sottosuolo, in linea generale il permanganato persiste per tempi dell'ordine di mesi, dando tempo sufficiente anche a fenomeni diffusivi in materiali a bassa permeabilità, ove l'Isco in generale mal si presta ad essere applicata. Il permanganato si è dimostrato efficace nella degradazione di idrocarburi del petrolio, solventi monoaromatici con esclusione del benzene, fenoli, lpa, metil-tert-

butiletere (MtBE), eteni clorurati, nonché esplosivi. Inquinanti recalcitranti a degradazione da parte di tale ossidante sono, oltre al richiamato benzene, anche tetracloruro di carbonio (CT), clorofornio (CF), diclorometano (MC), clorobenzene (CB), gli etani clorurati, i policlorobifenili (Pcb) e alcuni pesticidi.

Reazioni tipo Fenton

Con la dicitura reazioni "tipo Fenton" vengono indicate tutte le possibili varianti del processo Fenton classico. In quest'ultimo, una soluzione acida (pH tra 2 e 4) di perossido d'idrogeno (H_2O_2)

viene addizionata di ioni ferrosi (Fe^{2+}) per catalizzare la decomposizione di H_2O_2 e la produzione di radicale ossidrile (OH^*), il quale è un potente ossidante, altamente instabile e non selettivo, in grado di reagire con molti composti organici. La chimica dell'ossidazione Fenton è alquanto articolata, includendo molteplici reazioni durante le quali si può avere altresì la formazione di agenti riducenti (radicale superossido $O_2^{\cdot-}$, anione idroperossido HO_2^{\cdot}); questi possono reagire con inquinanti ossidati (ad esempio, composti altamente alogenati) suscettibili di riduzione. Rispetto al Fenton classico, le varianti più frequentemente adottate nei processi "tipo Fenton" ricorrono a concentrazioni di H_2O_2 più elevate, all'uso di agenti chelanti per mantenere il ferro in soluzione a pH prossimi alla neutralità e/o all'uso di ossidi/ossidrossidi/minerali di ferro già presenti nella fase solida dell'acquifero da trattare.

Il perossido di idrogeno è commercializzato come soluzione acquosa tipicamente al 35-50% in peso e viene diluito (1-10% in peso) preventivamente all'iniezione nel sottosuolo. Mediante pozzi differenti da quelli utilizzati per H_2O_2 , può essere iniettata anche una soluzione acquosa di un sale di ferro (ad esempio $FeSO_4$), la cui concentrazione di Fe^{2+} sia dell'ordine di 20-100 mg/l; resta comunque da evidenziare che in molti siti su cui la tecnica è stata applicata il principale responsa-

Figura 1 - Applicazione a piena scala della Isco (Usa) [4].



bile delle reazioni Fenton avvenute è stato il ferro naturalmente presente nell'acquifero.

Riguardo l'impiego di acidi per l'abbassamento del pH del sistema, l'esperienza ha mostrato la difficoltà di mantenere condizioni stabili per tempi adeguati e pertanto la scarsa utilità del dosaggio di reagenti in questo senso; le stesse reazioni Fenton, peraltro, generano acidità.

La cinetica delle reazioni Fenton è molto rapida (dell'ordine di minuti); ciò non permette di sfruttare i meccanismi advettivo-dispersivi per la distribuzione del perossido di idrogeno nel sottosuolo, che deve quindi essere dosato attraverso una fitta rete di pozzi di iniezione.

L'ossidazione Fenton si è dimostrata efficace nella degradazione di idrocarburi del petrolio, solventi monoaromatici, fenoli, lpa, MtBE, tert-butil alcool (Tba), eteni

clorurati, CB, clorofenoli ed esplosivi. Inquinanti recalcitranti alla degradazione da parte di tale processo sono CT, CF, MC e dicloroetano (Dca). Risultati variabili in funzione del caso sono stati ottenuti per tricloroetano (Tca), Pcb e pesticidi.

Ozono

L'ozono (O_3) può ossidare gli inquinanti per scambio diretto di elettroni con questi ultimi e/o mediante la produzione (per inte-

Figura 2 - Applicazione a piena scala della Isco (Usa) [2].



Specie reattive	Permanganato MnO ₄ ⁻	Reagenti tipo Fenton •OH, •O ₂ ⁻ , HO ₂ ⁻	Ozono O ₃ , •OH (a pH basico)	Persolfato S ₂ O ₈ ²⁻ , •SO ₄ (previa attivazione), H ₂ O ₂ (a pH 3-7)
Forme utilizzabili (in ordine di preferenza)	• NaMnO ₄ : soluzione acquosa 40% • KMnO ₄ : solido	H ₂ O ₂ : soluzione acquosa a 35-50%	• O ₃ gassoso da produrre in sito	• Na ₂ S ₂ O ₈ : solido
Concentrazioni tipiche d'impiego	• NaMnO ₄ : 200 g/l • KMnO ₄ : 5-20 g/l	H ₂ O ₂ : soluzione acquosa a 1-10%	• O ₃ gassoso: 2- 10% in aria • O ₃ disciolto in acqua: 5-30 mg/l	• Na ₂ S ₂ O ₈ : soluzione acquosa 10-40%
Persistenza nel sottosuolo Contaminanti trattabili*	Mesi Idrocarburi del petrolio, solventi monoaromatici (escluso benzene), MtBE, IPA, fenoli, eteni clorurati, CB, esplosivi	Da minuti a ore Idrocarburi del petrolio, solventi monoaromatici, MtBE, TBA, IPA, fenoli, clorofenoli, eteni clorurati, CB, esplosivi	Da minuti a ore Idrocarburi del petrolio, solventi monoaromatici, MtBE, TBA, fenoli, eteni clorurati, CB,	Da ore a settimane Idrocarburi del petrolio, solventi monoaromatici, MtBE (solo se attivato), TBA (se attivato), fenoli, eteni clorurati, CB
Contaminanti non trattabili*	CT, CF, MC, CB, etani clorurati, PCB, alcuni pesticidi	CT, CF, MC, DCA	CT, CF, MC, TCA, DCA, esplosivi	CT, CF, MC, TCA, DCA, PCB, pesticidi, esplosivi
Contaminanti a trattabilità dipendente dal caso*	-	TCA, PCB, pesticidi	Benzene, IPA, PCB, pesticidi	IPA
Fattori influenti sul dosaggio	• Sostanza organica naturale • Inorganici in forma chimica ridotta	• H ₂ O ₂ • NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	• Sostanza organica naturale • Inorganici in forma chimica ridotta • HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	• HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻
Effetti potenzialmente critici	• Accumulo di MnO ₂ (a pH 3,5 - 12) • Ossidazione di metalli a forme chimiche mobili	• Ossidazione di metalli a forme chimiche mobili • Incremento mobilità metalli per riduzione del pH • Produzione di O ₂ gassoso • Rischio di esplosioni	• Ossidazione di metalli a forme chimiche mobili • Produzione di O ₂ gassoso • Emissioni di O ₃ in aria ambiente	• Ossidazione di metalli a forme chimiche mobili • Incremento mobilità metalli per riduzione del pH
Materiali compatibili e non	• Acciaio inossidabile • Teflon • Polietilene ad alta densità • Polipropilene	• No PVC	• Acciaio inossidabile • Teflon • Kynar	• No rame o ottone • Acciaio inossidabile • Polietilene ad alta densità • PVC

razione con OH⁻ a pH basico] del già citato radicale ossidrilico OH[•] (vedi paragrafo "Reazioni tipo Fenton"). Considerata la limitata stabilità temporale dell'O₃, esso deve essere generato sul sito di applicazione. Può essere dosato in forma gassosa, in miscela al 2-10% con aria, o previa solubilizzazione in acqua a piano campagna, fino a concentrazioni di 5-30 mg/l; adottando questa seconda opzione, tuttavia, la decomposizione di O₃ risulta più rapida. La persistenza dell'ozono nel sottosuolo è limitata (minuti - ore). L'iniezione in forma gassosa presenta notevoli analogie alla tecnica di Air Sparging, compresa la difficoltà di ottenere una distribuzione omogenea del gas ossidante nel volume di acquifero da trattare.

L'ozono si è dimostrato efficace nella degradazione di idrocarburi del petrolio, solventi monoaromatici, fenoli, MtBE, Tba, eteni clorurati e CB. Inquinanti recalcitranti alla degradazione con O₃ sono CT, CF, MC, Tca, Dca e gli esplosivi. Risultati variabili in funzione del caso sono stati ottenuti per benzene, Ipa, Pcb e pesticidi.

Persolfato

Il persolfato (S₂O₈²⁻) può ossidare i contaminanti direttamente e/o previa formazione (mediante "attivazione") del radicale solfato (SO₄^{•-}), il quale ha maggiore potenziale di ossidazione del persolfato ed è in grado di degradare un'ampia varietà di contaminanti. La formazione di radicale persolfato può essere catalizzata con Fe(II) e/o operando a temperature di 35-40°C. A pH tra 3 e 7, l'interazione del persolfato con l'acqua genera altresì H₂O₂.

Per le applicazioni Isco, il sale più utilizzato è il persolfato di sodio (Na₂S₂O₈), che ha solubilità in acqua (550 g/l) ben più alta di quella del persolfato di potassio (K₂S₂O₈, 50 g/l) e non genera ammoniaca come il persolfato di ammonio ((NH₄)₂S₂O₈). La coiniezione di Fe²⁺ (100-200 mg/l) può consumare parte di S₂O₈²⁻ e/o SO₄^{•-} nell'ossidazione del ferro stesso a Fe³⁺. Il riscaldamento del sottosuolo alle temperature sopra indicate può essere tecnicamente fattibile adottando sistemi a radiofrequenza, sebbe-

Tabella - Aspetti salienti sull'Isco condotta con i più comuni agenti ossidanti.

- *: CB = clorobenzene;
- CF = cloroformio;
- CT = tetracloruro di carbonio,
- Dca = dicloroetano,
- Ipa = idrocarburi policiclici aromatici,
- MC = diclorometano,
- MtBE = metil-tert-butil-etere,
- Pcb = policlorobifenili,
- Tba = tert-butil-alcool,
- Tca = tricloroetano.



BIBLIOGRAFIA

- [1] S.G. Huling, B.E. Pivetz, In Situ Chemical Oxidation, Epa/600/R-06/072, 2006.
- [2] The Interstate Technology & Regulatory Council, Technical and regulatory guidance for In Situ Chemical Oxidation of contaminated soil and groundwater, 2° ed, 2005.
- [3] K.C.K. Lai *et al.*, Performance monitoring of remediation technologies for soil and groundwater contamination: review, Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management (Asce), July 2007.
- [4] D. Bryant, J. Wilson, Full Scale Chemical Oxidation of Mgp Hydrocarbons In Soil and Groundwater Using Fenton's Reagent, in: In-Situ Treatment of Groundwater Contaminated with Non-Aqueous Phase Liquids: Fundamentals and Case Studies, December 10-12 2002, http://www.clu-in.org/studio/napl_121002/agenda.cfm

ne resti da valutare la fattibilità economica dell'operazione. La stabilità del persolfato nel sottosuolo è più elevata rispetto a H_2O_2 e O_3 , risultando dell'ordine delle ore-settimane; anche il radicale solfato è più stabile rispetto al radicale ossidrilico. Si ci aspetta quindi che le limitazioni dovute al trasferimento e al trasporto di massa siano di minore entità rispetto a quelle dell'Isco basate su reazioni tipo Fenton o ozono. Il persolfato si è dimostrato efficace nella degradazione di idrocarburi del petrolio, solventi monoaromatici, fenoli e MtBE (solo se attivato), Tba (se attivato), eteni clorurati e CB. Inquinanti recalcitranti alla degradazione con tale agente ossidante (attivato o no) sono CT, CF, MC, Tca, Dca, Pcb, pesticidi ed esplosivi. Risultati variabili in funzione del caso sono stati ottenuti per gli Ipa.

Aspetti da tenere in considerazione

Vengono di seguito segnalati alcuni aspetti che è opportuno tenere in considerazione per l'applicazione della Isco:

- la richiesta di agente ossidante non è legata esclusivamente ai contaminanti da trattare, bensì anche alla sostanza organica naturale del terreno e alla presenza di inorganici in forma chimica ridotta nel caso di permanganato e ozono, allo stesso perossido di idroge-

no e ad anioni tipici delle acque (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-}) nel caso di reazioni tipo Fenton, a carbonati e bicarbonati per persolfato e ozono;

- possono verificarsi fenomeni di ossidazione (ad esempio: $Cr(III) \rightarrow Cr(VI)$) o, nel caso di reazioni tipo Fenton o impiego di persolfato, la riduzione del pH, con conseguente incremento della mobilità di alcuni metalli;

- le reazioni tipo Fenton e l'ozono generano O_2 gassoso nel sottosuolo, il quale può causare per strappaggio emissioni a piano campagna di inquinanti volatili o ridurre localmente la conducibilità idraulica della zona satura, con conseguenti alterazioni del campo di flusso idrico sotterraneo;

- l'iniezione di O_3 in falda può causare emissioni di ozono in aria ambiente;

- le reazioni tipo Fenton sono fortemente esotermiche e possono generare in esplosioni;

- gli apparati utilizzati devono essere realizzati con idonei materiali. È da escludere il Pvc nel caso di reazioni tipo Fenton (in ragione delle temperature che si raggiungono nell'evoluzione del processo); acciaio inossidabile, Teflon e Kynar resistono all'azione corrosiva dell'ozono; sono da evitare rame e ottone in caso di impiego di persolfato, mentre sono in tal caso idonei acciaio inossidabile, polietilene ad alta densità e Pvc. ■

