

# Tecnologie avanzate per la bonifica di siti contaminati

Federico G.A. Vagliasindi, Pietro P. Falciglia

*Il risanamento di siti contaminati è un problema tanto importante da essere diventato un momento cruciale nella gestione di territorio e ambiente. Gli interventi richiedono l'impiego di ingenti risorse. Risulta pertanto importante individuare trattamenti che operino senza perdere di vista le sostenibilità tecnica, ambientale ed economica. Risulta altresì di fondamentale importanza l'investimento in attività di ricerca attraverso i cui risultati sarà possibile fornire alla collettività idonei strumenti tecnici e pianificatori.*

**N**egli ultimi anni quello del risanamento di siti contaminati è divenuto un problema di enormi dimensioni, in ambito comunitario e ancor più a livello nazionale, rappresentando di conseguenza uno dei punti cardine delle strategie nazionali di gestione del territorio e dell'ambiente, sia per le conseguenze strettamente ambientali e sanitarie del problema sia per le profonde ripercussioni socio-economiche legate alla deindustrializzazione di vaste aree produttive.

Si è quindi assistito ad un rapido sviluppo del settore, supportato da un rilevante impegno dal punto di vista scientifico, tecnico ed economico e finalizzato al miglioramento delle tecnologie che stanno alla base degli interventi di bonifica e risanamento di suoli ed acque sotterranee [1].

Al fine di assicurare il raggiungimento di obiettivi normativi di bonifica spesso molto rigorosi e in tempi compatibili con quelle che sono le reali necessità dei soggetti interessati, risulta di fondamentale importanza l'impiego di tecnologie di trattamento caratterizzate da alte efficienze di rimozione. Esse presentano però generalmente elevati costi di realizzazione e gestione; è invece fondamentale l'individuazione di opportuni ed efficaci trattamenti di risanamento in grado di operare in un quadro sinergico di sostenibilità tecnica, economica ed ambientale, anche in presenza di uno

specifico quadro normativo non sempre univoco e chiaro.

Le tecnologie dedicate risultano quindi in numero ridotto e la loro applicazione limitata a causa degli elevati tempi di bonifica e dei costi.

In tale contesto si intuisce la necessità di ottimizzare le tecniche di trattamento già note in letteratura e svilupparne di nuove al fine di massimizzarne i rendimenti anche in contesti in cui spesso è difficile operare con sistemi convenzionali. È fondamentale quindi investire in attività di ricerca attraverso i cui risultati sarà possibile fornire alla collettività idonei strumenti tecnici e pianificatori.

Il presente lavoro riporta gli aspetti fondamentali connessi alle principali tecniche di trattamento di suoli ed acque sotterranee contaminati ritenute più innovative e la cui applicazione a scala reale, per alcune di esse, rappresenta oggi ancora una frontiera della ricerca scientifica.

## **Tecnologie di trattamento di suoli ed acque sotterranee**

L'individuazione della tecnologia di trattamento ottimale rappresenta una delle fasi d'intervento più complesse e necessita di una elaborazione di dettaglio dei risultati ottenuti in fase di caratterizzazione e dell'applicazione di modelli di screening preliminare.

I sistemi di intervento su suoli ed acque contaminati possono essere classificati in *in situ* ed *ex-situ*. I primi prevedono il trattamento della matrice contaminata senza effettuarne la rimozione, i secondi sono basati su un preliminare intervento di escavazione (suolo) o emungimento (acque sotterranee), seguita da una fase di trattamento finalizzata alla loro decontaminazione che può avvenire on site, ovvero in prossimità del sito, oppure off-site, in luogo diverso dal sito di provenienza. La scelta della tecnologia idonea è comunque fortemente influenzata dalla natura della matrice, dalle caratteristiche quali-quantitative della contaminazione (presenza di metalli pesanti, di idrocarburi o co-presenza, concentrazione di sostanza organica), dai volumi da trattare, e dalle condizioni sito-specifiche del sito. Bisogna inoltre tenere conto dei limiti, in termini di concentrazione residua, imposti dalla normativa vigente, dell'affidabilità della tecnologia e dei costi di intervento e gestione.

Tabella 1. Principali tecnologie di trattamento di suoli ed acque contaminati.

Suoli contaminati		Acque contaminate
Biologiche	Bioventing	Barriere Reattive Permeabili
	Bioleaching	Airsparging-Biosparging
	Bioaugmentation	Dual Phase Extraction
	Phytoremediation	Pump&treat
Chimico-fisiche	Soil Vapor Extraction	
	Decontaminazione Elettrocinetica (in situ)	
	Elettrodialisi (ex-situ) a corrente elettrica costante o pulsata	
	Stabilizzazione/Solidificazione (in situ)	
	Soil Washing (ex-situ)	
	Soil Flushing (in situ)	
	Estrazione/ossidazione chimica con solventi o tensioattivi (in situ ed ex-situ)	
Termiche	Desorbimento Termico (in situ ed ex-situ)	

Le principali tecnologie di trattamento di suoli ed acque contaminati sono riportate in Tabella 1.

Tra di esse quelle di *Stabilizzazione/Solidificazione in situ*, *phytoremediation* (in situ), *bioleaching* (ex-situ), e *desorbimento termico a microonde* in situ, per i suoli contaminati, oppure quelle per il trattamento di acque sotterranee mediante *Barriere Reattive Permeabili*, possono essere considerate tra le principali tecniche più innovative in fase di sviluppo ed ottimizzazione.

Ad esse se ne aggiungono diverse di quelle che vengono definite tecniche di trattamento combinate, dove più processi anche di natura differente vengono combinati tra loro al fine di massimizzare i rendimenti operativi e le sinergie d'intervento. Tra esse quelle che prevedono l'applicazione di campi elettrici a trattamenti convenzionali di *phytoextraction* [2], o quelle che prevedono l'utilizzo di tensioattivi o batteri acidificanti come bio-liscivianti in trattamenti di *decontaminazione elettrocinetica* di suoli contaminati da metalli pesanti o inquinanti organici [3], oppure le tecniche integrate di decontaminazione elettrocinetica e biostimolazione [4].

#### *Stabilizzazione/Solidificazione in situ*

I trattamenti di *Stabilizzazione/Solidificazione (S/S) in situ* prevedono la miscelazione del suolo contaminato con leganti idraulici e/o specifici reagenti tramite appositi *auger* finalizzati alla realizzazione di colonne di suolo sotterranee solidificate all'interno delle quali i contaminanti vengono fissati chimicamente ed isolati strutturalmente dall'ambiente circostante al fine di minimizzarne la mobilità e di conseguenza azzerare i rischi di migrazione [5].

I due processi fondamentali alla base del trattamento sono quelli di [6, 7]:

Figura 1. Fasi di realizzazione delle colonne in interventi in situ di Stabilizzazione/Solidificazione tramite sistema a miscelazione meccanica (soil mix remediation).

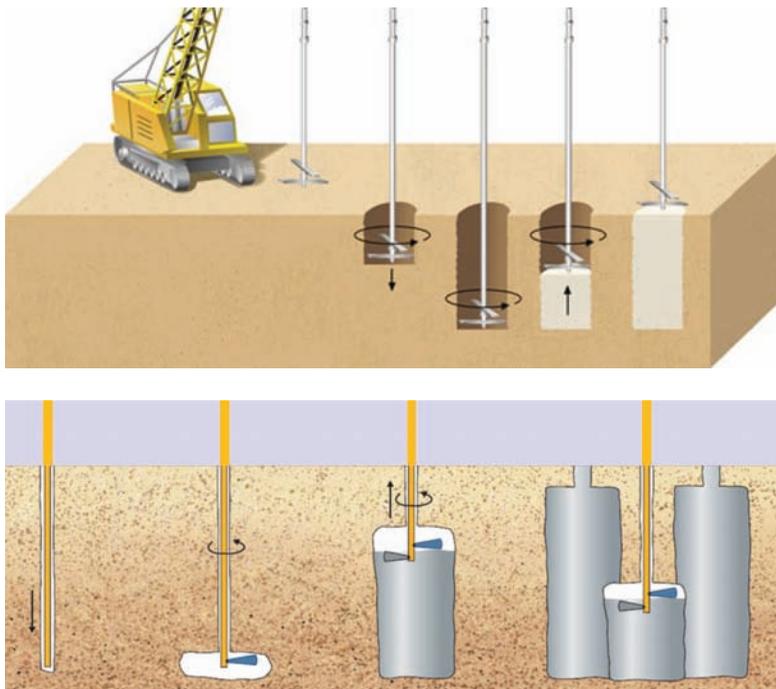


Figura 2. Fasi di realizzazione delle colonne in interventi in situ di Stabilizzazione/Solidificazione tramite sistema jet-grouting.

- *stabilizzazione*: mediante l'utilizzo di specifici materiali e/o reagenti si riduce la solubilità e si favorisce l'adsorbimento dei contaminanti riducendone la mobilità;
- *solidificazione*: attraverso l'iniezione di leganti idraulici quali cemento portland è possibile ottenere una massa solida stabile e resistente dal punto di vista meccanico, all'interno della quale i contaminanti vengono fissati all'interno del reticolo cristallino dei materiali prodotti durante le fasi di idratazione dei leganti impiegati.

I principali meccanismi chimico-fisici che entrano in gioco sono di macro- e micro-incapsulamento, assorbimento, adsorbimento e precipitazione.

Tecnologicamente i trattamenti vengono attuati mediante sistemi di trivellazione meccanica verticale del suolo in grado di dosare i leganti ed i reagenti voluti e di miscelarli contemporaneamente con il suolo (sistemi di *soil mix remediation*) (Figura 1). Il risultato è costituito da colonne di suolo solidificate che racchiu-

dono ed isolano dal contesto esterno i contaminanti stabilizzati. L'immissione dei leganti può avvenire anche mediante sistemi in pressione tipo *jet-grouting* (Figura 2) [8, 9].

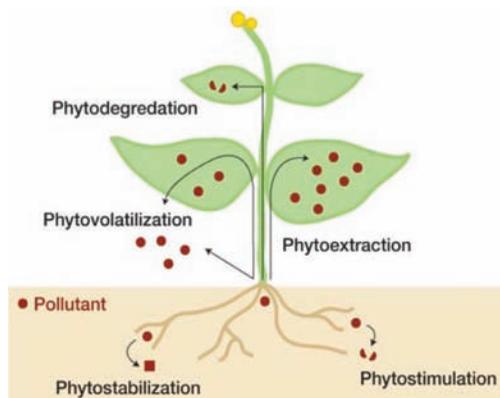
Il legante più utilizzato è il cemento portland anche se possono essere usate miscele di pozzolana e calce con cui è possibile ottenere un effetto cementante simile a quello del cemento portland. Altri materiali necessari al trattamento, grazie alle loro caratteristiche assorbenti ed adsorbenti sono le argille organicamente modificate, le ceneri volanti ed altri minerali argillosi quali la bentonite, la caolinite e la vermiculite [10].

Non essendo però previste la rimozione o la riduzione di concentrazione di contaminante/i presente nel suolo, risulta indispensabile prevedere un sistema di monitoraggio in situ in grado di valutare la perfetta tenuta nel tempo delle matrici solidificate, così come è indispensabile condurre delle prove preliminari di laboratorio per verificare che le miscele che si vogliono realizzare soddisfino determinati criteri di stabilità, resistenza meccanica ed alle condizioni ambientali nel tempo.

L'utilizzo delle tecniche di S/S è infatti subordinata all'applicazione di un protocollo di verifica sperimentale, finalizzato alla valutazione delle performance dei sistemi monolitici che si vogliono ottenere, mediante la conduzione di test a scala di laboratorio. Tale protocollo, variabile in funzione del contesto operativo, prevede generalmente la valutazione di parametri quali la resistenza meccanica (*Unconfined Compressive Strength, UCS test*), la permeabilità e la resistenza alla variazione dei cicli meteo-climatici (*Freeze-Thaw* e *Wet-Dry test*) delle matrici trattate, nonché il grado di cessione dei contaminanti presenti (*Leaching test*) [11].

Il test di resistenza a compressione non confinato (*Unconfined Compressive Strength, UCS*) è il test più comunemen-

Figura 3. Meccanismi di azione sui contaminati in trattamenti di fytoremediation (Fonte: Pilon-Smiths. *Annual Rev. Plant Biol.*, 2005).



te utilizzato per la valutazione della resistenza meccanica dei suoli sottoposti al trattamento di S/S. Esso permette di determinare la resistenza a compressione di provini cilindrici, applicando una forza assiale di compressione crescente fino alla rottura del provino. I materiali trattati devono presentare una resistenza sufficiente per consentire loro di sostenere i carichi collocati su di essi.

I test di durabilità verificano la resistenza delle matrici S/S e permettono di valutare il loro comportamento quando sono sottoposte al logoramento fisico causato dagli agenti atmosferici. I provini vengono sottoposti a cicli continui di congelamento e scongelamento (*Freeze/Thaw, F/T*) e di immersione in acqua ed essiccazione in forno (*Wet/Dry, W/D*). Il superamento del test viene definito dalla determinazione della perdita di peso dei provini che non deve generalmente superare il 30% del valore iniziale.

I test di cessione sono fondamentali per valutare il comportamento delle matrici S/S all'azione liscivante delle acque meteoriche e di percolazione. La loro finalità è infatti quella di valutare il trasferimento di una massa di contaminante dalla matrice solida ad un liquido di estrazione (generalmente una soluzione acquosa acida) con cui è entrato in contatto.

Esistono diverse metodiche di esecuzione dei test di cessione, da applicare ai materiali trattati e non trattati, da

scegliere in funzione delle condizioni ambientali da simulare e del contesto normativo in cui si opera.

Recenti studi hanno dimostrato l'applicabilità delle tecniche di S/S per il trattamento di suoli contaminate da composti organici [9], metalli pesanti [12] e radionuclidi [13].

### *Phytoremediation*

La *phytoremediation* in situ è una tecnica di bonifica che ricorre all'utilizzo di specie vegetali per il trattamento di suoli contaminati, basata sulla complessa interazione tra l'apparato radicale delle piante, i microrganismi ed il suolo [14].

La vasta gamma di contaminanti ai quali è possibile applicare questa tecnica comprende sia composti organici (idrocarburi, composti clorurati e pesticidi), che contaminanti inorganici (sali, metalli pesanti).

In particolare la *phytoextraction* è basata sull'utilizzo di piante accumulatrici in grado di assorbire e concentrare nelle parti epigee, i contaminanti presenti (metalli pesanti) nelle matrici da trattare [2] (Figura 3).

La *phytoextraction* è sicuramente indicata a livello mondiale tra le tecniche di bonifica più economiche e con un impatto minimo sui vari comparti ambientali. Da un punto di vista economico, è stato calcolato come essa presenti costi di implementazione e gestione complessivamente inferiori del 40% rispetto ad altre applicazioni in situ e fino all'80% se confrontate con tecniche ex situ. L'utilizzo di tali sistemi presenta inoltre una serie di altri vantaggi quali:

- l'economicità e l'elevata flessibilità gestionale (sistemi autoregolanti);
- la possibilità di applicazione a suoli multicontaminati (inquinanti organici e/o inorganici);

- la possibilità di ottenere una istantanea riqualificazione naturale-paesaggistica dell'area contaminata;
- la possibilità di mantenere inalterata la struttura chimico-fisica del suolo, interferendo moderatamente con l'attività dei microorganismi in esso presenti, rendendo possibile il suo recupero ed eventuale riutilizzo;
- l'ottimo impatto sull'opinione pubblica.

I principali svantaggi sono rappresentati da:

- le problematiche connesse alla compatibilità tra la profondità dell'inquinamento e la lunghezza massima dell'apparato radicale delle specie vegetali;
- la necessità che ci siano le condizioni per l'instaurarsi di mutue relazioni tra apparato radicale delle piante e i microorganismi del suolo (pH, salinità, C.S.C.,  $k_{ow}$ , S.O., concentrazione di contaminati e nutrienti, granulometria, fattori ambientali).

Al fine di rendere più biodisponibili alle piante i metalli presenti nel suolo ed aumentare di conseguenza la capacità estrattiva (*uptake*) delle stesse, i trattamenti di *phytoextraction* prevedono l'utilizzo di agenti chelanti con cui acidificare il suolo contaminato da trattare [2].

Un chelante è un legante contenente due o più gruppi elettro-donatori ( $HnY^-$ ), che consentono la formazione di legami tra uno ione metallico e il chelante stesso. In tale situazione la solubilità totale del metallo incrementa notevolmente, soprattutto quando sono utilizzati chelanti forti. Tra i composti più frequentemente applicati, vi sono gli acidi etilendiamminotetracetico (EDTA), nitriloacetico (NTA) e citrico.

Diverse sono state le specie vegetali testate nel corso delle sperimentazioni in funzione del contaminante/i da estrarre, della natura dei suoli utilizzati e dalle condizioni al contorno. In particolare, è

da evidenziare l'impiego della *Thalapsi caeulescens* su suoli contaminati da cadmio, o di diverse felci appartenenti alla famiglia delle *Pteris* su terreni contaminati da arsenico [15]. Tra le felci, si evidenzia l'importanza della *Pteris vittata* L. che, utilizzata in diverse indagini, ha fornito risultati sorprendenti [16], con concentrazioni di arsenico nelle foglie fino a 200 volte più alte del terreno di crescita (2% p/p).

Altri studi condotti in condizioni controllate su suoli multicontaminati (Cd, Cr, Cu, Pb e Zn) hanno messo in luce le proprietà iperaccumulatrici, (con particolare riferimento al piombo), di diverse specie quali le brassicacee: la *Brassica napus*, *Brassica juncea*, *Raphanus sativus* e la *Brassica carinata* [17-19].

Il limite più significativo è però rappresentato dai tempi di trattamento elevati. Considerando i migliori valori di efficienza di *uptake* ottenuti e fissando obiettivi di trattamento minimi, dove cioè i target di bonifica si discostano poco dalle concentrazioni di contaminanti presenti nel suolo, sono infatti necessari tempi spesso improponibili, nell'ordine delle decine se non delle centinaia di anni. Tale limite rappresenta oggi la frontiera della ricerca scientifica e fa sì che ad oggi le applicazioni di *phytoextraction* in situ su scala reale risultino essere estremamente ridotte.

#### *Bioleaching ex-situ*

I trattamenti di *bioleaching*, ovvero di estrazione dei metalli presenti in un suolo contaminato da bonificare, tramite l'inoculo di microorganismi acidificanti, rappresenta oggi una valida alternativa di bonifica dalle enormi potenzialità, estremamente flessibile, ecocompatibile ed a basso costo [20].

I meccanismi alla base del trattamento si innescano in condizioni di tipo aereo-

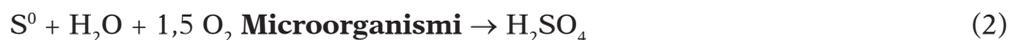
bico grazie alla presenza di specifici microorganismi solfuro-ossidanti in grado di instaurare condizioni acide nel suolo (*acidificazione indiretta*) o di solubilizzare direttamente i metalli attraverso differenti stati di ossidazione (*ossidazione diretta*) [21, 22].

Nel caso di ossidazione diretta (Eq. 1), i microorganismi sono in grado di solubilizzare i solfuri del metallo attaccando la superficie dei minerali ed ossidandoli enzimaticamente a solfati di metallo solubile. Nell'acidificazione indiretta, invece lo Zolfo elementare (S<sup>0</sup>) o i composti a base di S vengono ossidati ad acido solforico (Eq. 2) determinando un abbassamento del pH del suolo ed una conseguente formazione di complessi o chelati solubili di metallo, ovvero la solubilizzazione dei metalli stessi (Eq. 3) [22]:

1. *Meccanismo diretto*



2. *Meccanismo indiretto*



dove Me è un metallo bivalente.

I microorganismi più comunemente utilizzati in trattamenti di *bioleaching* sono batteri come *Acidithiobacillus*, *Acetobacter*, *Acidophilum*, *Arthrobacter* e *Pseudomonas*, e funghi quali *Penicillium*, *Aspergillus* e *Fusarium*.

A dispetto dei grandi vantaggi che il trattamento presenta quali la flessibilità e l'economicità, l'efficienza di rimozione dei contaminanti dipende da numerosi fattori fisico-chimici e biologici connessi principalmente alla crescita dei microorganismi inoculati quali le condizioni ambientali di operatività (pH, temperatura) e la concentrazione di contaminanti inizialmente presenti nel suolo. Il sussistere di condizioni non ottimali alla crescita dei microorganismi potrebbe fortemente ridurre il rendimento del trattamento [22].

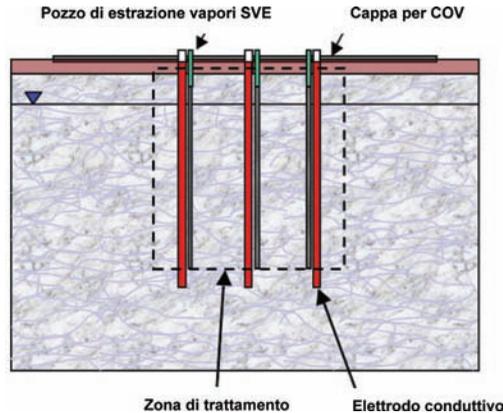
#### *Desorbimento termico a microonde in situ*

Al fine di superare i limiti connessi all'applicazione delle tecnologie ex-situ si è ultimamente assistito allo sviluppo ed alla conseguente applicazione di trattamenti di desorbimento termico in situ [23].

Tra questi, i sistemi più efficaci sono quelli ad elettrodi di tipo conduttivo, dove il riscaldamento della matrice da trattare viene attuato per contatto diretto di quest'ultima con elementi (elettrodi) riscaldati a temperature fino a circa 800 °C. Il trasferimento di calore avviene per conduzione termica. (Figura 4).

Tra i trattamenti termici più innovativi, occupano un ruolo predominante quelli che prevedono l'utilizzo delle microonde (*microwave*, MW) come sorgente energizzante [24, 25]. Essi sono essenzialmente basati sull'irradiazione del suolo mediante onde elettromagnetiche con la frequenza delle microonde (f = 2450 MHz) in grado di determinare il riscaldamento delle porzioni contaminate e favorire di conseguenza la vaporizzazione dei contaminanti.

Figura 4. Schema di processo di desorbimento termico in situ ad elettrodi conduttivi.



I trattamenti a microonde (300 MHz-300 GHz) sono basati sulla capacità che tali onde elettromagnetiche hanno nell'attraversare il suolo e provocare il riscaldamento del suolo stesso o quello selettivo dei contaminanti polari presenti grazie al continuo e rapido riallinearsi dei dipoli elettrici presenti nel suolo o nel contaminante per effetto della presenza di un campo elettromagnetico variabile (alternato) generato.

Noto il valore del campo elettrico locale  $E$  ( $V m^{-1}$ ) nel suolo, la variazione temporale di temperatura del suolo (tasso di riscaldamento)  $\Delta T \Delta t^{-1}$  ( $^{\circ}C s^{-1}$ ) può essere valutata dalla seguente relazione [25]:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{2\pi f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \cdot |E|^2}{c_p \cdot \rho} \quad (4)$$

dove:  $f$  è la frequenza dell'onda incidente (Hz);  $\epsilon_0 = 8,75 \cdot 10^{-12}$  ( $F m^{-1}$ ) è la costante dielettrica o permittività elettrica nel vuoto;  $\epsilon''$  è la parte immaginaria (fattore di perdita dielettrica) della permittività complessa (-);  $c_p$  è la capacità termica specifica del suolo ( $kJ kg^{-1} ^{\circ}C^{-1}$ ) e  $\rho$  è la densità del suolo ( $kg m^{-3}$ ).

In tale contesto  $\epsilon''$  esprime la capacità del sistema suolo-contaminante di trasformare l'energia assorbita in calore. L'equazione (4) viene generalmente espressa in funzione della capacità del mezzo di essere attraversato da un campo elettromagnetico (*Deep penetration*,  $D_p$ ,  $m$ ), ovvero quella distanza  $z$  per cui

il campo elettrico  $E_z$  locale è pari al 37% del suo valore iniziale  $E_0$ :

$$E_z = E_0 \cdot e^{-\frac{1}{D_p} z} \quad (5)$$

Per i materiali dielettrici a bassa perdita (es.: suoli) ( $\epsilon''/\epsilon' < 1$ ),  $D_p$  è data dalla relazione semplificata:

$$D_p = \frac{\lambda_0}{2\pi} \cdot \frac{\sqrt{\epsilon'}}{\epsilon''} \quad (6)$$

essendo  $\lambda_0$  la lunghezza d'onda della radiazione nel vuoto (m).

In tale contesto  $\epsilon'$  esprime la capacità di trasmettere il campo elettrico, ovvero la capacità di un materiale di polarizzarsi in presenza di un campo elettrico.

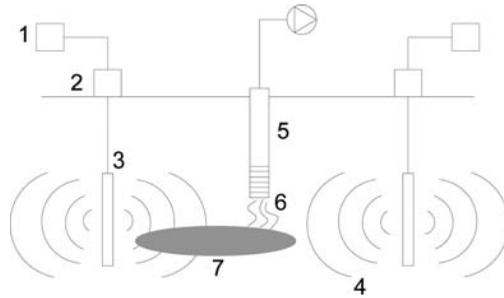
Uno schema di trattamento convenzionale prevede l'infissione nel suolo di specifiche antenne collegate ad un generatore di microonde e ad un sistema di alimentazione elettrico in grado di fornire la potenza necessaria al trattamento (Figura 5). Le onde generate ed emesse dalle antenne saranno in grado di attraversare il suolo contaminato, ed in funzione delle sue proprietà dielettriche e polari, provocarne il riscaldamento. Il generatore di microonde è generalmente costituito da un magnetron ( $f = 2,45$  GHz) in grado di lavorare a potenze costanti comprese tra 3000 e 10000 W.

Le antenne utilizzate sono strutturalmente assemblate come vere e proprie guide d'onda (cavità di metallo appositamente dimensionate) provviste di particolari fessure (di dimensione opportuna ed adeguatamente distanziate fra loro in funzione delle caratteristiche delle onde elettromagnetiche da emettere), che permettono l'emissione di microonde.

All'azione di desorbimento dei contaminanti per effetto di tale riscaldamento (la temperatura del suolo può superare i 200  $^{\circ}C$ ), si aggiunge quella di strip-paggio per effetto della vaporizzazione delle molecole d'acqua altamente polari.

Figura 5. Schema di un impianto di desorbimento termico a microonde.

- 1) generatore di potenza;
- 2) generatore di microonde;
- 3) antenna di trasmissione delle onde;
- 4) propagazione delle onde nei sedimenti;
- 5) sistema di captazione ed estrazione dei composti volatili;
- 6) composti volatili;
- 7) contaminazione.



I composti volatili prodotti dal trattamento verranno captati ed aspirati mediante un apposito sistema di estrazione ed opportunamente trattati. Possono essere trattati con successo contaminanti quali IPA, PCB, PCP, esaclorobenzene e gasolio [25].

È stata inoltre evidenziata la possibilità di miscelare le matrici contaminate con materiali dielettrici (ossidi di alluminio, ossidi di rame, fibre di grafite, ossidi di ferro) in grado di amplificare l'effetto di riscaldamento e massimizzare l'efficienza di rimozione dei contaminanti [26, 27].

Attualmente, limitate applicazioni sono però state condotte sia a scala pilota che a scala reale evidenziando la necessità di condurre nuovi studi principalmente a scala pilota o di modellazione numerica con cui potere approfondire le conoscenze sul tema e potere sviluppare adeguati criteri di progettazione ed implementazione delle tecnologie di trattamento più appropriate ed efficienti.

#### *Barriere Reattive Permeabili (Permeable Reactive Barrier, PRB)*

Per il trattamento di acque sotterranee contaminate da metalli, oltre i tradizionali sistemi *pump&treat* (emungimento delle acque di falda mediante pozzi e successivo trattamento delle stesse) è possibile utilizzare dei sistemi che prevedono l'utilizzo di barriere reattive permeabili (*Permeable Reactive Barrier, PRB*) da realizzare in situ come opera

di sbarramento al *plume* di contaminazione.

Le barriere sono costituite da materiale permeabile al flusso idrico e in grado di interagire con il contaminante disciolto, intercettandolo e rimuovendolo dalla falda [28] (Figura 6). A seconda del contaminante da rimuovere e del materiale con cui la barriera viene realizzata, i processi che portano alla rimozione del contaminante possono essere di ossidazione, riduzione, precipitazione, adsorbimento o degradazione chimica o biologica.

La scelta del materiale costituente la barriera è strettamente funzione della tipologia di inquinante da rimuovere. Tra i più utilizzati, nel caso di metalli pesanti (As, Cu, Pb, Zn), l'idrossido di calce idrato e l'idrossiapatite ( $\text{CaPO}_4$ ). Il mezzo reagente deve essere compatibile con l'ambiente circostante, non generando il rilascio di sostanze pericolose, e presentare una conducibilità idraulica superiore a quella dell'acquifero, al fine di incanalare il *plume* di contaminazione.

Le configurazioni di realizzazione possono essere standard oppure possono prevedere dei sistemi di incanalamento del *plume* di contaminazione verso la barriera al fine di aumentare l'efficacia di trattamento (sistemi *funnel & gate*, Figura 7). Qualora la contaminazione si estenda anche in profondità, se la geologia del sito d'interesse lo permette, la barriera può essere innestata direttamente alla base impermeabile dell'acquifero.

La trincea da riempire con il materiale permeabile può essere realizzata mediante benne o trivelle. In alternativa allo scavo, si può effettuare, mediante pozzi verticali disposti lungo la futura barriera, l'iniezione diretta del materiale costituente la PRB (materiali polimerici) attraverso la fratturazione idraulica del terreno.

Il limite più importante è rappresentato, oltre che dalle difficoltà realizzative,

Figura 6.  
Funzionamento schematico di una barriera reattiva permeabile.

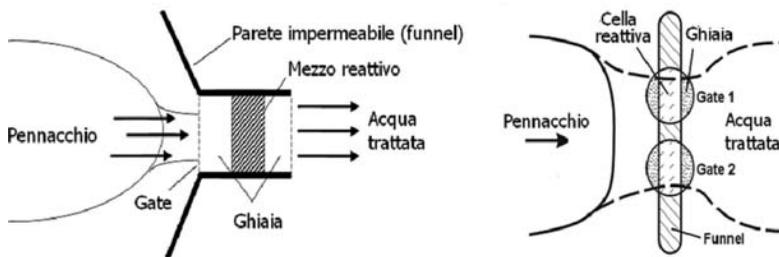
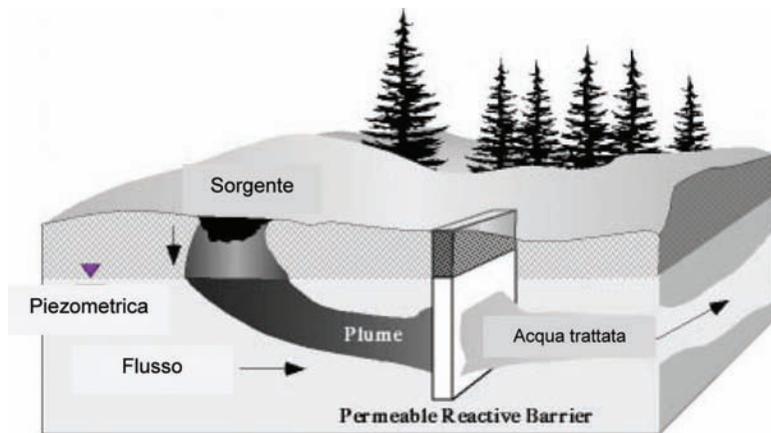


Figura 7.  
Configurazione funnel&gate di una barriera reattiva permeabile.

soprattutto dalla longevità dei materiali reagenti, ovvero dalle problematiche connesse alla riduzione delle loro capacità di trattenere/degradare i contaminanti nel tempo.

La comunità scientifica sta attualmente conducendo diversi studi finalizzati alla ricerca di nuovi materiali ed alla massimizzazione della longevità, ovvero dei rendimenti di utilizzo.

Le problematiche connesse alla longevità dei materiali possono essere parzialmente superati attraverso la stimolazione dei processi biologici all'interno della barriera.

I trattamenti in situ basati sulla stimolazione biologica sono un sistema efficace ed a basso costo per il risanamento di acquiferi contaminati da inquinanti inorganici [29]. Si basano sull'introduzione in falda di substrati organici insieme, o meno, ad altri reattivi per stimolare la degradazione biologica anaerobica, modificare le condizioni pH-redox e permettere la transizione dei

metalli verso forme più stabili, ovvero immobilizzarli.

L'approccio più comune per la stimolazione della degradazione biologica anaerobica in situ è basato sull'iniezione nella zona di trattamento di acqua contenente un substrato organico disciolto velocemente degradabile o di un prodotto commerciale.

I substrati organici e gli eventuali altri reattivi possono essere introdotti all'interno delle PRB definite di tipo Biologico (BB), permettendo di superare i problemi associati ai tradizionali sistemi di iniezione

## Conclusioni

Dalle esperienze acquisite è possibile concludere che:

1. l'efficienza di rimozione delle tecniche di trattamento di suoli ed acque sotterranee contaminati è strettamente dipendente da numerose variabili sito-specifiche e contaminante-specifiche. Queste rendono spesso incerto il risultato dell'intervento di bonifica a meno che non si utilizzino tecniche già consolidate ma generalmente caratterizzate da elevati costi di implementazione e gestione operativa, definendo spesso la necessità di smaltimento delle matrici contaminate in discarica;
2. l'applicabilità delle tecniche biologiche, definite ecocompatibili ed economiche, risulta spesso essere impedita se si è in presenza di contaminanti persistenti o presenti ad elevata concentrazione in particolare modo se si richiedono tempi di trattamento ridotti;
3. è fondamentale continuare ad investire in attività di ricerca, finalizzate all'abbattimento dei costi delle tecnologie già ad elevata efficienza ed all'incremento dei rendimenti di quelle di tipo biologico, attraverso i

- cui risultati sarà possibile fornire alla collettività idonei strumenti tecnico-pianificatori;
4. è fondamentale in ogni caso abbinare l'ottimizzazione degli interventi di recupero ambientale ad obiettivi chiari e definiti di recupero funzionale degli stessi, anche al fine di "generare" le risorse economiche per l'attuazione degli interventi e l'eventuale post-gestione.

## Bibliografia

1. Falciglia P.P., Urso G., Vagliasindi F.G.A. (2012a) Trattamenti di desorbimento termico convenzionali ed innovativi per la bonifica di suoli contaminati da idrocarburi. *SiCon 2012. Workshop sui Siti Contaminati. Esperienze negli interventi di risanamento*, Edizioni CSISA, Catania.
2. Falciglia P.P., Vagliasindi F.G.A. (2013a) Enhanced phytoextraction of lead by Indian Mustard using electric field. *Chemical Engineering Transaction*, 32.
3. Pazos M., Rosales E., Alcantara T., Gomez J., Sanroman, M.A (2010) Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 1-11.
4. Dong Z.Y, Xing D.F., Huang W.H., Zhang H.F. (2013) Remediation of soil co-contaminated with petroleum and heavy metals by the integration of electrokinetics and biostimulation. *Journal of Hazardous Materials*, in press: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.003>.
5. Kogbara R.B., Al-Tabbaa A., Yi Y., Stegemann J.A. (2013) Cement-fly ash stabilisation/solidification of contaminated soil: Performance properties and initiation of operating envelopes. *Applied Geochemistry*, 33, 64-75.
6. Careghini A., Dastoli S., Ferrari G., Saponaro S., Bonomo L., De Propris L., Gabellini M. (2010) Sequential solidification/stabilization and thermal process under vacuum for the treatment of mercury in sediments. *Journal of Soils and Sediments*, 10, 1646-1656.
7. Perera A.S.R., Al-Tabbaa A., Reid J.M., Stegemann J.A. (2004) State of practice reports, UK stabilization/solidification treatment and remediation – testing and performance criteria. In: A. Al-Tabbaa, J.A. Stegemann (Eds.), *Stabilization/Solidification Treatment and Remediation, Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*, A.A. Balkema Publishers, London, UK.
8. Harbottle M.J., Al-Tabbaa A., Evans C.W. (2007) A comparison of the technical sustainability of in situ stabilisation/solidification with disposal to landfill. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 430-440.
9. Leonard S.A., Stegemann J.A. (2010) Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: Leaching studies. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 484-491.
10. Svensson M., Allard B. (2008) Leaching of mercury-containing cement monoliths aged for one year. *Waste Management*, 28, 597-603.
11. Stegemann J.A., Cote P.L. (1990) Summary of an investigation of test methods for solidified waste evaluation. *Waste Management*, 10, 41-52.
12. Chen Q.Y., Tyrer M., Hills C.D., Yang X.M., Carey P. (2009) Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management*, 29, 390-403.
13. Falciglia P.P., Cannata S., Romano S., Vagliasindi F.G.A. (2012b) Assessment of mechanical resistance,  $\gamma$ -radiation shielding and leachate  $\gamma$ -radiation of stabilised/solidified radionuclides polluted soils: preliminary results. *Chemical Engineering Transactions*, 28, 235-240.
14. Lan J., Zhang S., Lin H., Li T., Xu X., Li Y., Jia J., Gong G. (2013) Efficiency of biodegradable EDDS, NTA and APAM on enhancing the phytoextraction of cadmium by *Siegesbeckia orientalis L.* grown in Cd-contaminated soils. *Chemosphere*, 91, 1362-1367.
15. Meharg A.A. (2003) Variation in arsenic accumulation-hyperaccumulation in ferns and their allies. *New Phytologist*, 157, 25-31.
16. Fayiga A., Ma L., Cao X., Rathinasabapathi B. (2004) Effects of heavy metals on growth and arsenic accumulation in the arsenic hyperaccumulator *Pteris Vittata L.* *Environmental Pollution*, 132, 289-296.
17. Jiang X.J., Luo Y.M., Zhao Q.G., Baker A., Christie P., Wong M. (2003) Soil Cd availability to Indian mustard and environmental risk following EDTA addition to Cd-contaminated soil. *Chemosphere*, 50, 813-818.
18. Kos B., Lestan D. (2003) Influence of a biodegradable ([S,S]-EDDS) and nodegradable (EDTA) chelate and hydrogel modified soil water sorption capacity on Pb phytoextraction and leaching. *Plant and Soil*, 253, 403-411.
19. Meers E., Ruttens A., Hopgood M., Lesage F., Tack F.M.G. (2005) Potential of Brassica rapa, Cannabis sativa, Helianthus annuus and Zea Mays for phytoextraction of heavy metals from calcareous dredged sediment derived soils. *Chemosphere*, 61: 561-572.
20. Ren W.X., Li P.J., Geng Y., Li X.J. (2009) Biological leaching of heavy metals from a contaminated soil by *Aspergillus niger*. *Journal of Hazardous Materials*, 167-164-169.
21. Akinci G., Guven D.E. (2011) Bioleaching of heavy metals contaminated sediment by pure and mixed cultures of *Acidithiobacillus* spp. *Desalination*, 268, 221-226.

22. Chen S.Y., Lin P.L. (2010) Optimization of operating parameters for the metal bioleaching process of contaminated soil. *Separation and Purification Technology*, 71, 178-185.
23. Hosseini M.S. (2006) *In-Situ Thermal Desorption of PAHs from lampblack impacted soils using natural gas combustion*. PhD thesis, University of California L.A.
24. Chien Y. (2012) Field study of in situ remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil on site using microwave energy. *Journal of Hazardous Materials*, 199-200, 457-461.
25. Falciglia P.P., Urso G., Vagliasindi F.G.A. (2013b) Microwave heating remediation of soils contaminated with diesel fuel. *Journal of Soils and Sediments*, in press: DOI: 10.1007/s11368-013-0727-x.
26. Huang G., Zhao L., Dong Y., Zhang Q. (2011) Remediation of soils contaminated with polychlorinated biphenyls by microwave-irradiated manganese dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 128-132.
27. Li D., Zhang Y., Quan X., Zhao Y. (2009) Microwave thermal remediation of crude oil contaminated soil enhanced by carbon fiber. *Journal of Environmental Science*, 21, 1290-1295.
28. Calabrò P.S., Moraci N., Suraci P. (2012) Estimate of the optimum weight ratio in Zero-Valent Iron/Pumice granular mixtures used in permeable reactive barriers for the remediation of nickel contaminated groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 207-208, 111-116.
29. Xin B.P., Wu C.H., Wu C.H., Lin C.W. (2013) Bio-augmented remediation of high concentration BTEX-contaminated groundwater by permeable reactive barrier with immobilized bead. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 765-772.