

CONFRONTO TRA DIFFERENTI REAGENTI PER LA DEGRADAZIONE DI SOLVENTI CLORURATI E L'IMMOBILIZZAZIONE DI MERCURIO

V. ZOLLA¹, A. DI MOLFETTA¹, T. TOSCO², and R. SETHI²

¹ Bortolami - Di Molfetta srl, via Peano 11, 10129 Torino,

² Dipartimento di Ingegneria dell'Ambiente, del Territorio e delle Infrastrutture - Politecnico di Torino, corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino

e-mail:

studio@bortolami-dimolfetta.com

ABSTRACT

Nel presente lavoro si illustra una sperimentazione di laboratorio eseguita per valutare la fattibilità di una riduzione chimica in situ (ISCR) per la bonifica di acque sotterranee contaminate da solventi clorurati e mercurio. La sperimentazione è stata condotta in batch, su microcosmi contenenti acqua e terreno di sito, mantenuti in condizioni anaerobiche e a temperatura di falda. Sono stati testati tre diversi reagenti, ciascuno a quattro dosaggi differenti: ferro zerovalente, solfuro ferroso (pirite) ed un prodotto commerciale a formulazione brevettata. Sulla base dei risultati ottenuti, il reagente commerciale con il dosaggio all'1%_{wt} è stato ritenuto quello con migliore rimozione dei contaminanti obiettivo, senza mobilizzazione dei contaminanti indesiderati. La sua sperimentazione in scala pilota sarà oggetto della seconda parte dello studio.

Key words: biodegradazione, ferro zerovalente, mercurio, microcosmo, pirite, riduzione chimica *in situ*, solventi clorurati.

1. INTRODUZIONE

Il presente lavoro descrive la sperimentazione di laboratorio condotta allo scopo di valutare l'applicabilità di una tecnologia di riduzione chimica in situ (ISCR) accoppiata a una stimolazione della biodegradazione per la bonifica di acque sotterranee contaminate da solventi clorurati e mercurio. Tale sperimentazione è stata eseguita nell'ambito dell'intervento di bonifica di un sito industriale in Italia, nelle cui acque sotterranee si registrano superamenti delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) previste dalla normativa vigente per alcuni composti organoalogenati, quali triclorometano (CF), tribromometano (BF), bromodichlorometano (BdCM), dibromoclorometano (dBCM) e diversi metalli pesanti (tra cui in particolare mercurio, rame e nichel). Per il trattamento dell'area contaminata è stato ipotizzato un intervento di riduzione chimica in situ (ISCR), che consiste nell'iniezione in falda di donatori di elettroni e agenti riducenti, al fine di creare le condizioni anaerobiche e riducenti favorevoli alla degradazione dei composti

organo-alogenati e all'immobilizzazione dei metalli pesanti. Oltre alla presenza dei contaminanti obiettivo del trattamento (mercurio, CF, BF, BdCF, e dBCF) le acque di falda del sito sono caratterizzate da concentrazioni rilevanti di nitrati (170 mg/l), nitriti (1'200 µg/l), solfati (1'500 mg/l) e fluoruri (1'750 µg/l). Il pH dell'acqua di falda è molto prossimo alla neutralità (7.05). La presenza rilevata di costituenti inorganici (in particolare nitrati) è tale da suggerire che un reagente riducente introdotto per la degradazione dei contaminanti presenti in situ venga in parte consumato da reazioni indesiderate.

Il lavoro qui presentato costituisce una prima fase di sperimentazione, condotta a livello di laboratorio, per la valutazione dei reagenti ottimali al trattamento della zona contaminata. La sperimentazione è stata condotta in batch (microcosmi) contenenti acqua e terreno di sito, mantenuti in condizioni aerobiche e a temperatura di falda, al cui interno sono stati dosati i diversi reagenti. Per questo studio sono stati considerati in particolare tre reagenti solidi in polvere, di granulometria micrometrica: ferro zerovalente, solfuro ferroso (pirite) ed un prodotto commerciale a formulazione brevettata.

Il ferro zerovalente (ZVI) è noto per l'efficacia nella riduzione di un ampio range di contaminanti, sia organici sia inorganici, ed è studiato ed applicato in campo in diverse tecnologie, dalla realizzazione di barriere reattive permeabili, riempite di ZVI millimetrico, all'iniezione in falda di sospensioni acquose di micro e nanoparticelle di ZVI [1-3]. L'efficacia del ferro zerovalente nella rimozione del mercurio è stata dimostrata in letteratura [4]: nell'acqua a contatto con il reagente si instaurano condizioni fortemente riducenti, alle quali i solfati presenti in soluzione si riducono a solfuri e precipitano con il mercurio sotto forma di solfuro metallico.

L'efficacia dei solfuri metallici nella rimozione del mercurio e di altri metalli pesanti da acque naturali, in un ampio range di condizioni idrochimiche, è nota in letteratura [5-7]. L'immobilizzazione di mercurio da solfuri può avvenire mediante precipitazione/coprecipitazione (prevalentemente in forma di solfuro mercurico) o assorbimento come complessi superficiali sui solfuri metallici. Per quanto riguarda la rimozione di solventi clorurati, in letteratura è riportata la degradazione abiotica di tetracloruro di carbonio (CT), tricloroetano (TCA), tricloroetilene (TCE), e tetracloroetilene (PCE) in presenza di solfuri ferrosi; anche se i meccanismi di reazione non sono del tutto chiari, si ipotizza una reazione di dealogenazione ad opera di Fe(II) o dei solfuri stessi all'interfaccia solido-liquido [8].

Il reagente commerciale utilizzato, denominato Metafix™, è un prodotto a formulazione brevettata usato nel trattamento di suoli, sedimenti e acque di falda contaminati da metalli pesanti. Esso combina agenti riducenti (ZVI, solfuri ferrosi), minerali reattivi (ossidi di ferro, ossidossidi di ferro), modificatori di pH, silicati e catalizzatori [9]. Dopo l'iniezione del reagente nella zona di trattamento, una serie di processi fisici e chimici si combinano per creare condizioni geochimiche favorevoli all'immobilizzazione dei metalli pesanti, attraverso fenomeni di riduzione, adsorbimento, precipitazione e conversione a precipitati stabili di solfuro e ferro-solfuro. Questi precipitati di solfuri metallici hanno una maggiore stabilità rispetto ai precipitati di idrossidi metallici, che sono il risultato tipico dei metodi più tradizionali di abbattimento dei metalli, basati sulla regolazione del pH. Un altro vantaggio del reagente è la capacità di trattare contemporaneamente metalli pesanti e solventi clorurati.

I tre reagenti sopra descritti sono stati testati sia singolarmente, sia in combinazione con un quarto reagente a formulazione brevettata, denominato EHC™ e specificatamente concepito per favorire la biodegradazione anaerobica di solventi clorurati, attraverso il lento rilascio di donatori di elettroni [9]. Tale verifica è stata condotta per valutare

eventuali interferenze tra il processo di immobilizzazione del mercurio, che avviene essenzialmente per via abiotica, e la popolazione microbica responsabile del processo di dealogenazione. Alcuni microrganismi anaerobici tendono infatti a trasformare il mercurio disciolto come ione Hg^{2+} in mercurio organico, più solubile e tossico del composto di partenza [10].

2. MATERIALI E METODI

2.2. Reagenti utilizzati

Le sperimentazioni di laboratorio sono state condotte su tre diversi reagenti riducenti (ciascuno testato a quattro diversi dosaggi):

- Ferro zerovalente di dimensione micrometrica (ZVI MS 200, BASF AG), composizione nominale: Fe 97.5% min, C 1%, N 1%, = 0.5%; superficie specifica nominale: SSA > 150 m²/kg; dimensione nominale: $d_{50} < 5.2 \mu m$;
- Polvere di pirite (FeS₂) di granulometria micrometrica (Sulfex Rosso, Veneta Mineraria S.p.A.), composizione nominale: Fe > 42%, S > 48%; dimensione nominale: $d_{50} < 30 \mu m$, $d_{90} < 65 \mu m$;
- Miscela reagente a formulazione brevettata (Metafix I-7A, PeroxyChem LLC).

E' stata inoltre valutata la possibile interferenza con un dosaggio di EHC (PeroxyChem LLC), che contiene (composizione nominale) Fe 18-28%, substrato organico 52-82%, composto per la modifica della viscosità 0-5%.

2.3. Preparazione dei microcosmi

I microcosmi sono stati preparati in bottiglie in pyrex, sigillate con setto forabile in butile rivestito in PTFE [11], del volume di 5 L, contenenti ciascuno: terreno contaminato del sito per un peso umido di 1,5 kg; acqua contaminata del sito per un volume di 2 L; spazio di testa, costituito da azoto. In Tabella 1 è riportato il dettaglio dei microcosmi preparati per la sperimentazione, il dosaggio dei reagenti e i tempi di prelievo campioni da inizio prova. Per ciascuna condizione sperimentale le prove sono state eseguite in triplicato. Pertanto nella discussione dei risultati la dicitura generica "microcosmo XX" (dove XX è la sigla riportata in Tabella 1) si riferisce alla media dei valori ottenuti per quel parametro sui tre replicati.

Tabella 1: Prospetto riassuntivo dei microcosmi previsti per le prove di laboratorio.

Microcosmo	Reagente	Dosaggio reagente (%wt)	Microcosmo	Reagente	Dosaggio reagente (%wt)
ZVI1	ZVI	0.5	Metafix1	Met. I7-A	0.5
ZVI2	ZVI	1.0	Metafix2	Met. I7-A	1.0
ZVI3	ZVI	1.5	Metafix3	Met. I7-A	1.5
ZVI4	ZVI	2.0	Metafix4	Met. I7-A	2.0
FeS ₂ -1	FeS ₂	0.5	EHC+ZVI	EHC+ZVI	1.0 + 1.0
FeS ₂ -2	FeS ₂	1.0	EHC+FeS ₂	EHC+FeS ₂	1.0 + 1.0
FeS ₂ -3	FeS ₂	1.5	EHC+Metafix	EHC + Met. I-7A	1.0 + 1.0
FeS ₂ -4	FeS ₂	2.0	Bianco	-	-

Prima dell'inizio della prova si è provveduto ad aggiungere al campione di acqua una massa pari a 1 mg per ciascuno dei principali contaminanti di interesse (mercurio, CF, BF, dBCM, BdCM), in modo da raggiungere una concentrazione finale di 500 µg/l. Tutti i reagenti sono stati dosati tal quali mediante miscelazione con l'aliquota di terreno di ciascun microcosmo, immediatamente prima della sigillatura dello stesso. I microcosmi sono stati mantenuti al buio e ad una temperatura controllata, compresa tra 12,5 e 14 °C, prossima al valore della temperatura media di falda, per tutta la durata delle prove. Le analisi sulla fase liquida sono state condotte prelevando campioni a tempi successivi (0,1, 3, 7, 15 e 30 giorni dall'inizio della prova, ultimo prelievo a 60 o 80 giorni), mediante ICP/MS per la determinazione dei metalli e purge and trap GC/MS per i composti organoalogenati.

3. RISULTATI

3.1 Analisi delle acque di falda e dei campioni di terreno

Durante il trattamento è stata osservata una generale diminuzione delle concentrazioni dei contaminanti obiettivo in tutti i microcosmi. I tre reagenti testati (ZVI, FeS₂ e Metafix) risultano efficaci per l'abbattimento di tutti i contaminanti obiettivo, con velocità e efficienze dipendenti dalla tipologia e dal dosaggio, nonché dalla eventuale combinazione con il dosaggio di EHC.

Per quanto riguarda in particolare il mercurio (Figura 1) tutti i reagenti hanno mostrato un buon abbattimento delle concentrazioni. Valori al di sotto della CSC a termine prova si sono registrati sul microcosmo Metafix2 e per i microcosmi contenenti EHC. Per quanto riguarda il BF (dati non riportati) sono state registrate concentrazioni inferiori alla CSC a fine prova per i microcosmi contenenti ZVI a tutti i dosaggi tranne il minimo, nonché per i microcosmi contenenti sia ZVI o Metafix sia EHC. FeS₂ è risultato in generale poco efficace nell'abbattimento del composto. Per CF, BdCM e dBCM non è stato possibile raggiungere concentrazioni al di sotto delle rispettive CSC al termine delle sperimentazioni (dati non riportati). Valori molto prossimi alla CSC sono stati raggiunti nei microcosmi con dosaggio di ZVI e Metafix (soprattutto alle concentrazioni più elevate) e nei microcosmi contenenti sia ZVI o Metafix sia EHC, anche se, in quest'ultimo caso, con velocità di degradazione minori. FeS₂ risulta essere il reagente meno efficace, sia da solo sia in combinazione con EHC.

Per valutare quantitativamente l'efficacia dei diversi trattamenti, è possibile definire una riduzione percentuale (R) delle concentrazioni di contaminante al termine della prova:

$$R = \frac{C_0 - C_{fin}}{C_0} (\%)$$

dove C₀ è la concentrazione misurata in acqua prima del dosaggio dei reagenti (t=0), C_{fin} è la concentrazione rilevata nel microcosmo al tempo finale. Il valore di R è positivo per una diminuzione della concentrazione di contaminante in acqua.

Le riduzioni percentuali R (Figura 2) indicano un abbattimento pressoché completo di tutti i contaminanti obiettivo per tutti i trattamenti, ad eccezione dei microcosmi contenenti solo FeS₂, per i quali l'abbattimento è molto modesto, in alcuni casi (es. dBCM) addirittura inferiore all'abbattimento riscontrato nel bianco. Il confronto con le percentuali di abbattimento riscontrate nel bianco di controllo suggerisce inoltre che la riduzione delle concentrazioni osservata sia in parte attribuibile, in tutti i microcosmi, anche a processi di adsorbimento sulla matrice solida. Le analisi condotte sulla fase solida (non riportate) hanno confermato tale ipotesi. La concentrazione di mercurio in fase solida a fine prova è

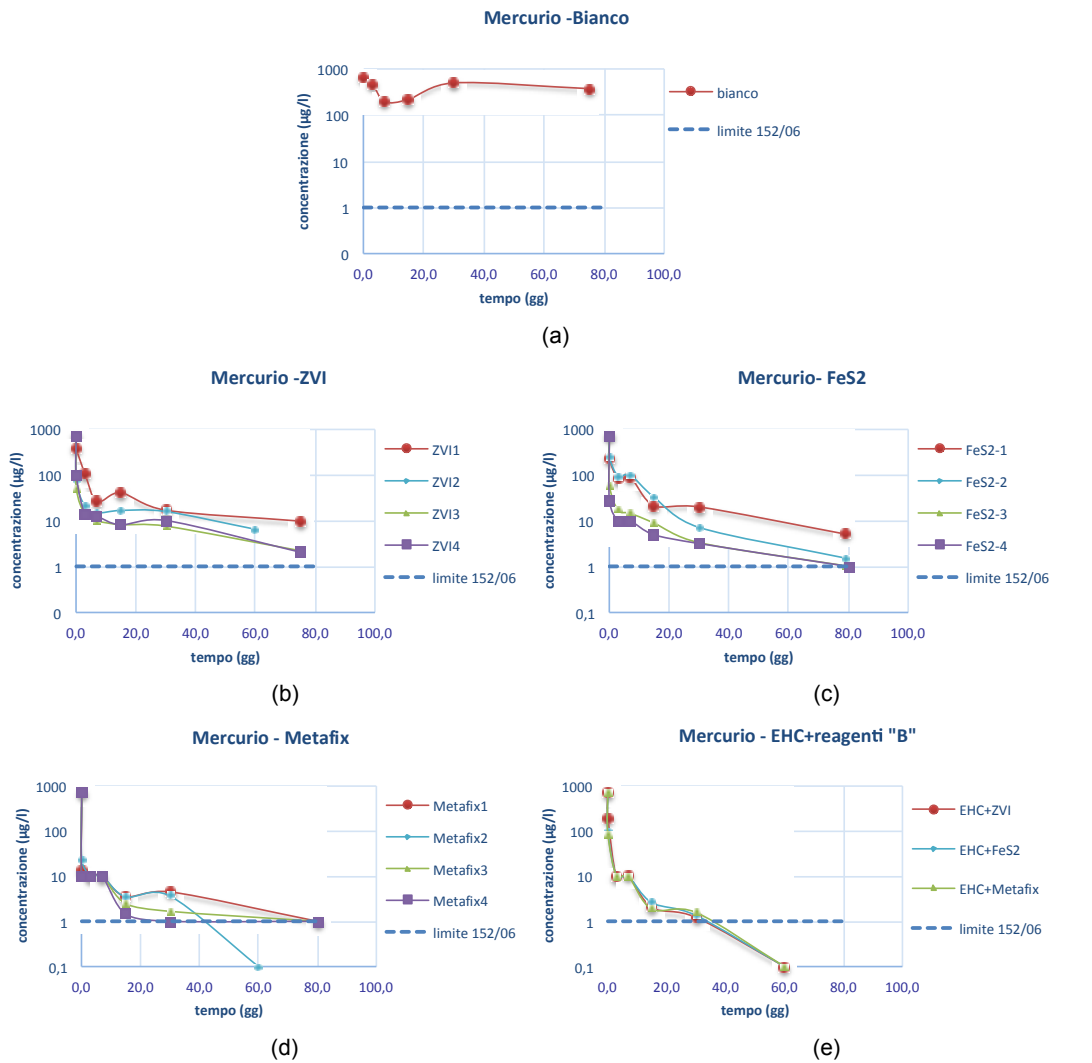


Figura 1: Andamento temporale della concentrazione di mercurio in fase acquosa. Le concentrazioni sono riportate in scala logaritmica per meglio evidenziare il trend nella parte conclusiva del test.

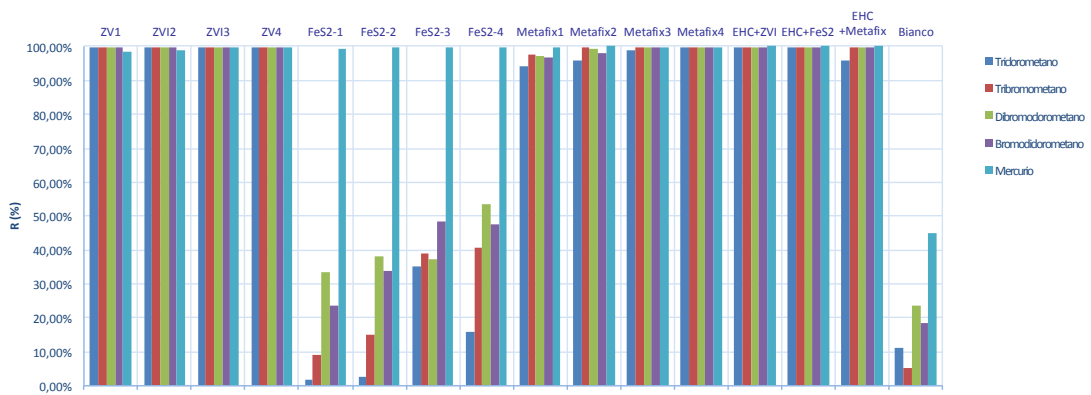


Figura 2: Riduzione percentuale R delle concentrazioni dei contaminanti obiettivo al termine delle prove di degradazione batch, riportati per le diverse condizioni operative.

sensibilmente maggiore di quella presente a inizio prova in tutti i microcosmi, confermando la rimozione del mercurio dall'acqua per adsorbimento e/o riduzione chimica operata dai diversi reagenti. Per quanto riguarda i contaminanti organoalogenati obiettivo di bonifica, nei suoli a fine prova si sono riscontrate, tra l'altro, concentrazioni di BF al di sopra del limite di rilevabilità analitica (ma al di sotto della CSC) per tutti i microcosmi trattati con FeS₂, a ulteriore conferma dell'efficacia non ottimale del reagente nelle prove qui discusse. L'eventuale volatilizzazione dei contaminanti in fase gas è stata verificata mediante l'analisi delle concentrazioni in spazio di testa a fine prova, che hanno evidenziato concentrazioni di tutti i contaminanti al di sotto dei limiti di rilevabilità, ad eccezione del mercurio rilevato nei microcosmi ZVI2, ZVI3 e EHC+ZVI.

Infine, a causa delle elevate concentrazioni di metalli presenti in fase solida già prima del dosaggio dei reagenti, è stata rivolta una particolare attenzione alla possibile mobilitazione dei contaminanti inorganici a seguito delle variazioni delle condizioni idrochimiche associate al trattamento della contaminazione. La Figura 3 riporta gli andamenti nel tempo delle concentrazioni in acqua di nichel, manganese e cromo totale (non identificati come contaminanti obiettivo della bonifica, ma comunque presenti in fase solida) nei microcosmi trattati con ZVI e con Metafix. Per il nichel (Figura 3 a-b) si osserva un iniziale innalzamento delle concentrazioni nelle prime fasi della sperimentazione, in tutti i microcosmi. L'innalzamento è più marcato per i microcosmi trattati con Metafix e si registrano a tempi intermedi superamenti significativi della CSC, mentre per i microcosmi trattati con ZVI le concentrazioni si mantengono sempre al di sotto della CSC. Si osserva in generale una correlazione diretta tra dosaggio di reagente e concentrazioni di nichel. Tuttavia, per tutti i microcosmi il trend è in netta diminuzione nelle fasi più avanzate della sperimentazione. Al termine della sperimentazione le concentrazioni si mantengono al di sopra della CSC per i microcosmi Metafix3 e Metafix4, mentre negli altri casi le concentrazioni di nichel a fine prova sono al di sotto della CSC.

Il trattamento con ZVI ha causato un iniziale innalzamento delle concentrazioni di manganese (Figura 3c), poi rapidamente abbattute e mantenute significativamente al di sotto della CSC. Il trattamento con Metafix ha portato nelle prime fasi della sperimentazione ad un innalzamento significativo delle concentrazioni di manganese (Figura 3d), poi efficacemente abbattute in un secondo tempo nei microcosmi Metafix1 e Metafix2. In generale, tutti i trattamenti danno origine a un iniziale superamento della CSC per il cromo totale (Figure 3e-f), che però scende al di sotto della CSC a partire dal quindicesimo giorno di sperimentazione e non subisce ulteriori variazioni.

5. DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Le prove batch di degradazione in laboratorio hanno mostrato per tutte le condizioni operative considerate (ZVI, FeS₂ e Metafix ciascuno in 4 dosaggi diversi, e EHC in combinazione, rispettivamente, con ciascuno dei tre reagenti) un abbattimento delle concentrazioni dei contaminanti obiettivo (mercurio, in primis, e composti organoalogenati), con diverse efficienze di rimozione. In generale, il reagente che ha mostrato minore efficacia è il solfuro ferroso, sia per la scarsa rimozione dei contaminanti obiettivo sia per la mobilitazione di altri contaminanti dalla fase solida.

Il trattamento con EHC in combinazione con ZVI, FeS₂ o Metafix mostra in generale efficienze di rimozione molto buone nei confronti dei contaminanti obiettivo, anche se in parte la presenza di EHC sembra favorire l'incremento delle concentrazioni di alcuni contaminanti inorganici. Tuttavia, questi effetti sono limitati e si può quindi ritenere che non vi siano significative interferenze negative.

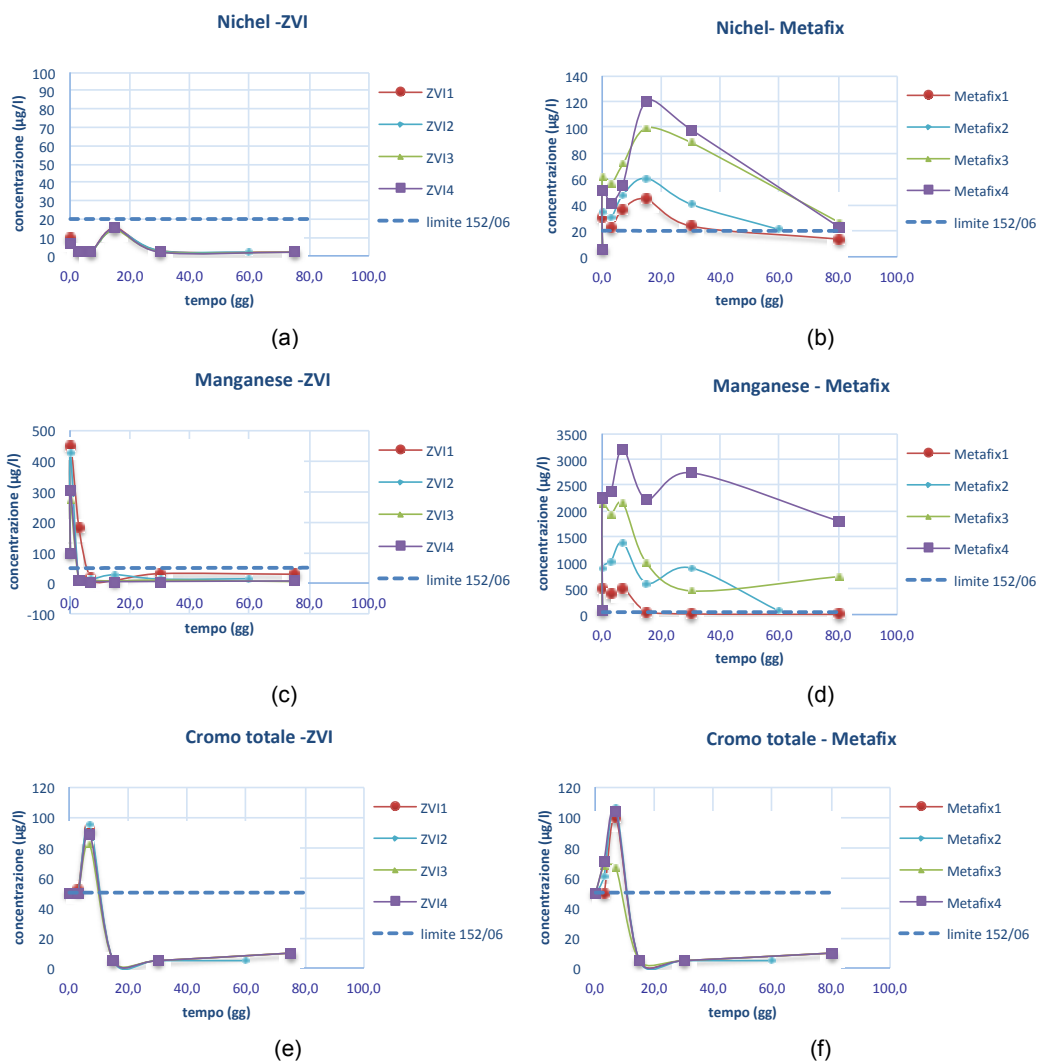


Figura 3: Andamento temporale della concentrazione di nichel (a-b), manganese (c-d) e cromo totale (e-f) in fase acquosa per i microcosmi trattati con ZVI (a, c, e) e Metafix (b, d, f).

L'abbattimento delle concentrazioni di mercurio è stato significativo in presenza di tutti i reagenti considerati nello studio, ed in particolare per il Metafix (microcosmo Metafix2) e per i microcosmi con dosaggio misto di EHC +altro reagente, per i quali si raggiungono a fine prova concentrazioni al di sotto della CSC. Anche il trattamento con ZVI è risultato efficace nella rimozione del mercurio in fase liquida (anche se in nessun microcosmo le concentrazioni scendono al di sotto della CSC al termine della prova), ma in alcuni casi (ZVI-2, ZVI-3 e EHC+ZVI) è stata riscontrata la presenza di mercurio nello spazio di testa; questo aspetto richiederebbe un ulteriore approfondimento, in quanto in letteratura è già stata osservata una rimozione del mercurio per volatilizzazione in presenza di ferro zerovalente, ma in quantitativi molto minori rispetto alla rimozione per adsorbimento [12]. Per quanto riguarda i contaminanti metallici non classificati come contaminanti obiettivo, in generale il trattamento con Metafix dà origine a concentrazioni minori, mentre non è evidente una diretta correlazione tra dosaggio di ZVI e aumento delle concentrazioni dei contaminanti inorganici.

Sulla base dei risultati ottenuti il microcosmo Metafix2, con dosaggio di reagente al 1%_w, è stato ritenuto quello con migliore rimozione dei contaminanti obiettivo, senza mobilitazione di contaminanti indesiderati, e la sua sperimentazione in scala pilota sarà oggetto della seconda parte dello studio.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano il dott. Mirco Lucchiarri e il laboratorio EDF Fenice per l'esecuzione dei test di laboratorio e l'ing. Yuri Marcela Davila Torres per il lavoro svolto a supporto delle prove.

BIBLIOGRAFIA

1. Zolla, V., R. Sethi, and A. Di Molfetta (2007) 'Performance assessment and monitoring of a permeable reactive barrier for the remediation of a contaminated site', *American Journal of Environmental Sciences*, **3**(3), 158-165.
2. Tosco, T., M. Petrangeli Papini, C. Cruz Viggì, and R. Sethi (2014) 'Nanoscale iron particles for groundwater remediation: a review', *Journal of Cleaner Production*, **77**, 10-21.
3. Velimirovic, M., T. Tosco, M. Uytbroek, M. Luna, F. Gastone, C. De Boer, N. Klaas, H. Sapion, H. Eisenmann, P.-O. Larsson, J. Braun, R. Sethi, and L. Bastiaens (2014) 'Field assessment of guar gum stabilized microscale zerovalent iron particles for in-situ remediation of 1,1,1-trichloroethane', *Journal of Contaminant Hydrology*, **164**(0), 88-99.
4. Weisener, C.G., K.S. Sale, D.J.A. Smyth, and D.W. Blowes (2005) 'Field column study using zerovalent iron for mercury removal from contaminated groundwater', *Environmental Science and Technology*, **39**(16), 6306-6312.
5. Liu, Y., H. Mou, L. Chen, Z.A. Mirza, and L. Liu (2015) 'Cr(VI)-contaminated groundwater remediation with simulated permeable reactive barrier (PRB) filled with natural pyrite as reactive material: Environmental factors and effectiveness', *Journal of Hazardous Materials*, **298**, 83-90.
6. Behra, P., P. Bonnissel-Gissingner, M. Alnot, R. Revel, and J.J. Ehrhardt (2001) 'XPS and XAS study of the sorption of Hg(II) onto pyrite', *Langmuir*, **17**(13), 3970-3979.
7. Bower, J., K.S. Savage, B. Weinman, M.O. Barnett, W.P. Hamilton, and W.F. Harper (2008) 'Immobilization of mercury by pyrite (FeS₂)', *Environmental Pollution*, **156**(2), 504-514.
8. Lee, W. and B. Batchelor (2002) 'Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 1. Pyrite and magnetite', *Environmental Science and Technology*, **36**(23), 5147-5154.
9. PeroxyChem. <http://www.peroxychem.com/markets/environment/soil-and-groundwater/products>.
10. Ullrich, S.M., T.W. Tanton, and S.A. Abdrashitova (2001) 'Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **31**(3), 241-293.
11. Maione, M., M. Petrangeli Papini, F. Aulenta, P. Viotti, M. Leccese, V. Tandoi, S. Rossetti, and C. Cupo, *Biorisanamento anaerobico in situ di falde contaminate da solventi clorurati. Proposta di protocollo di indagine per la valutazione di fattibilità*, M.d.A.e. CNR, Editor. 2006.
12. Vernon, J.D. and J.C.J. Bonzongo (2014) 'Volatilization and sorption of dissolved mercury by metallic iron of different particle sizes: Implications for treatment of mercury contaminated water effluents', *Journal of Hazardous Materials*, **276**, 408-414.