

MICROEMULSIONE A BASE DI LECITINA PER IL BIORISANAMENTO POTENZIATO DI ACQUIFERI CONTAMINATI

RISULTATI DELLE APPLICAZIONI IN CAMPO PER LA BONIFICA DI COMPOSTI ORGANO-CLORURATI CLORURATI E CROMO ESAVALENTE

di Alberto Leombruni e Mike Mueller*

Al giorno d'oggi, i processi di riduzione chimica In Situ (ISCR) e di dechlorurazione riduttiva potenziata (ERD) rappresentano delle tecnologie di bonifica economicamente vantaggiose e altamente efficienti dal momento che sono in grado di trattare con successo le concentrazioni di contaminanti, anche elevate, presenti in acquiferi contaminati da composti organo-clorurati.

In generale, l'aggiunta di un substrato organico carbonioso, nella zona satura di un acquifero, è una tecnica ben conosciuta atta a favorire le reazioni enzimatiche riduttive convenzionali; questo fenomeno accade dal momento in cui nel sottosuolo il substrato tende a supportare la crescita di batteri autoctoni in falda. I batteri, infatti, nutrendosi del substrato in soluzione, favoriscono il consumo dell'ossigeno disciolto e degli altri elettro-accettori generando una riduzione del potenziale ossido-riduttivo dell'acquifero e, quindi, supportando anche le attività batteriche di dechlorurazione riduttiva potenziata (ERD). Nel settore delle bonifiche in situ di acquiferi contaminati da composti organo-clorurati, il processo di trattamento ERD rappresenta un approccio molto vantaggioso da un punto di vista economico rispetto ad

uno di tipo ISCR, che invece si rivela più conveniente nel caso di condizioni sito-specifiche iniziali particolari (es. elevate concentrazioni di ossigeno disciolto o di solfati, elevate concentrazioni di contaminanti etc.).

Durante il processo di selezione del substrato elettro-donatore da utilizzare per ERD, il costo, la facilità di gestione e la longevità in falda del reagente costituiscono alcuni degli elementi principali di selezione da tenere in considerazione. Recentemente, la società americana PeroxyChem LCC ha introdotto, sul mercato delle bonifiche, sia un substrato emulsionato a base di lecitina (ELSTM Microemulsion) per applicazioni di tipo ERD sia il prodotto EHC® Liquid per applicazioni di tipo ISCR. Entrambi i prodotti si basano su una microemulsione brevettata (ELSTM Microemulsion) a base di lecitina, polisaccaridi e fosfolipidi, in grado di fornire un rilascio graduale e controllato di idrogeno in fase acquosa, via fermentazione anaerobica, sia nel breve (zuccheri e polisaccaridi) che nel medio (lecitina) e lungo periodo (fosfolipidi/acidi grassi), determinando un ambiente ottimale anaerobico-riducente per un periodo superiore a 3 anni, con una sola iniezione e accelerando i naturali processi di dealo respirazione

riduttiva e di riduzione-precipitazione del cromo esavalente in trivalente.

Inoltre, fermentando la microemulsione ELSTM, i batteri liberano anche una varietà di acidi grassi volatili (VFAs), come l'acido lattico, propionico, valerico e butirrico, i quali tendono poi a diffondersi dalla zona di applicazione e, quindi, di fermentazione al pennacchio di contaminazione eventualmente presente a valle, fungendo, quindi, a loro volta da elettro-donatori per altri batteri, compresi quelli dealogenatori.

Il prodotto EHC® Liquid per ISCR risulta, invece, composto di due parti, una a base di lecitina (Microemulsione ELSTM) ed un'altra a base di ferro ferroso opportunamente ingegnerizzato alla nanoscala al fine di favorirne la miscelazione con ELS e, quindi, l'iniettabilità. La parte a base di ferro ferroso favorisce il potenziamento dei processi biologici di trattamento dal momento che funge da veicolo di scambio elettronico. In particolare, il ferro ferroso genera, in combinazione con i solfuri che derivano dalla riduzione dei solfati, solfuri di ferro come pirite e macknowite. Quest'ultimi presentano la proprietà di degradare abioticamente i composti organo-clorurati attraverso i percorsi di β -eliminazione (In situ Chemical Reduction).

CHE COSA È LA LECITINA?

La lecitina è una molecola complessa (Fig. 1) a base di fosfolipidi (il principale costituente), trigliceridi, acidi grassi, carboidrati complessi, polisaccaridi e antiossidanti, come i tocoferoli (es. vitamina E).

Questi elementi sono tutti presenti nelle cellule degli esseri viventi e fungono in natura da principali agenti a superficie attiva. Inoltre, classificata come GRAS ("Generalmente Riconosciuta come Sicura") dalla "U.S. Food and Drug Administration", la lecitina viene ampiamente utilizzata nell'industria alimentare, come ad esempio nei preparati per neonati, nella cioccolata e nei prodotti caseari.

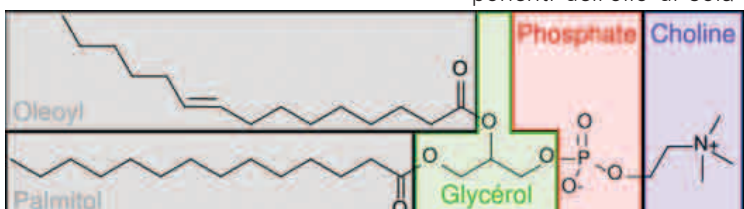


Figura 1. Struttura della fosfatidilcolina

In particolare, i fosfolipidi, una volta metabolizzati dai batteri, sono in grado di rilasciare stabilmente e nel tempo nutrienti essenziali come azoto e fosforo, favorendo, quindi, la proliferazione microbica nelle applicazioni di tipo ERD.

Pertanto, la lecitina offre dei vantaggi sostanziali rispetto ad altre tipologie di substrati carboniosi fermentabili, soprattutto in acquiferi scarsamente ricchi di nutrienti, dal momento che presenta un quantitativo di nutrienti organici superiore ad altri substrati per ERD, che uniscono semplicemente lattato o olio vegetale a forme inorganiche di azoto e fosforo; infatti, i nutrienti organici vengono consumati rapidamente, precipitando come elementi non biodisponibili, oppure semplicemente lisciviati dal flusso di falda al di fuori della zona di trattamento.

Una seconda caratteristica importante dei fosfolipidi è rappresentata dalla loro attività superficiale; infatti, dal momento che i fosfolipidi sono anfifilici, ossia simultaneamente idrofilici e lipofidici, risultano facilmente emulsionabili in acqua ed, inoltre, consentono la formazione di emulsioni stabili

con micelle di piccole dimensioni (60% <math><1\mu\text{m}</math> e 85% <math><2\mu\text{m}</math>).

Queste caratteristiche permettono di applicare agevolmente il prodotto e di ottenere una buona distribuzione sotterranea nella zona di trattamento (Fig. 2).

Pertanto, l'elevato peso molecolare e la struttura ramificata dei fosfolipidi rappresentano una fonte, durevole nel tempo, di carbonio e nutrienti nel caso di applicazioni ERD e ISCR.

Il peso molecolare dei principali componenti della lecitina, fosfatidilcolina (PC) e fosfatidilinositolo (PE), risulta infatti pari a 760 g/mole e 744 g/mole rispettivamente, ossia circa il 300% maggiore rispetto ai principali componenti dell'olio di soia (acido linolei-

co: peso molecolare di 280 g/mole).

Gli altri fosfolipidi contenuti

nella molecola della lecitina presentano pesi molecolari simili.

La ottime caratteristiche distributive del prodotto in falda, unitamente alla longevità e alla capacità di creare rapidamente condizioni riducenti, mostrano come i prodotti a base di lecitina siano assolutamente appropriati nel caso di applicazioni di tipo ERD e ISCR, presentando un'elevata resa tecnico-economica.

Inoltre, le proprietà antiossidanti della lecitina, proteggendo i composti organici (es. enzimi e DNA) e inorganici (es. ferro ferroso, Fe^{+2}) da reazioni ossidative indesiderate, rendono adatta la molecola anche in applicazioni di tipo ISCR dal momento che favoriscono l'aggiunta del ferro ferroso e, quindi, la creazione di una miscela liquida ISCR facile da applicare.



Figure 2. Struttura molecolare di ELSTM Microemulsion (sinistra) e immagine al microscopio elettronico delle microgoccioline di lecitina al 25% di emulsione (destra)

APPLICAZIONE IN CAMPO

Sia in Europa che in Italia sono state effettuate con successo applicazioni del reagente ELSTM Microemulsion e di quello EHC-Liquid. In particolare, di seguito si riportano i dettagli tecnici e i risultati di trattamento ottenuti mediante un'applicazione di ELSTM Microemulsion presso una lavanderia industriale dismessa, la cui falda presentava principalmente contaminazione residua da tetracloroetilene e tricloroetilene (Fig. 3); infatti, nonostante la sorgente primaria fosse stata asportata mediante scavo, le zone a valle (ca. 550 m²) presentavano ancora un pennacchio di contaminazione residuo con concentrazioni massime di PCE dell'ordine di 1.400µg/L e di TCE pari a ca. 21.000µg/L ed, inoltre, non erano presenti cometaboliti anaerobici di degradazione (es. DCE e CV). La matrice solida dell'acquifero era costituita principalmente da sabbie limose scarsamente permeabili e il livello piezometrico di falda si attestava indicativamente intorno a 3 m da piano campagna; la base dell'acquifero era rappresentata da argilliti poste a circa 4.3 metri dal piano campagna.

Si è proceduto ad iniettare mediante tecnica "Direct push" un totale di ca. 800 kg di ELSTM microemulsione concentrata, ugualmente ripartita verticalmente attraverso i 18 punti di iniezione previsti (Fig. 3) secondo un rapporto di diluizione di circa 1kg di prodotto concentrato in 10 litri di acqua. Le attività di cantierizzazione sono durate circa 4 giorni.



Figure 3. Pennacchio di contaminazione da PCE (µg/L) e posizione dei punti di iniezione diretta DP (A÷R)

RISULTATI

Gli obiettivi di bonifica (PCE e TCE ≤1 µg/L) sono stati rapidamente raggiunti in 9÷12 mesi, ad eccezione di piezometro (MW8) che presentava ancora valori di PCE≈5 µg/L dopo 1 anno di

trattamento (Fig. 4 e Fig. 5). In generale, una riduzione di PCE superiore al 95% è stata osservata nelle zone di applicazione della microemulsione. I cometaboliti anaerobici di degradazione (es. 1,2 DCE e VC) sono rimasti al di sotto dei limiti previsti ($\leq 10 \mu\text{g/L}$) durante l'intero periodo di trattamento.

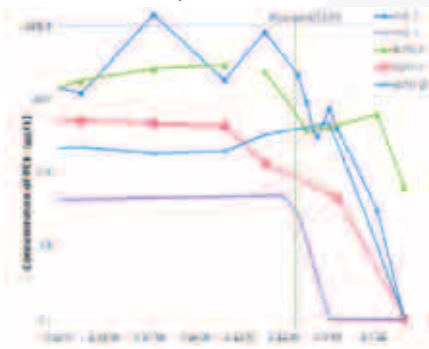


Figure 3. Pennacchio di contaminazione da PCE ($\mu\text{g/L}$) e posizione dei punti di iniezione diretta DP (A-R)

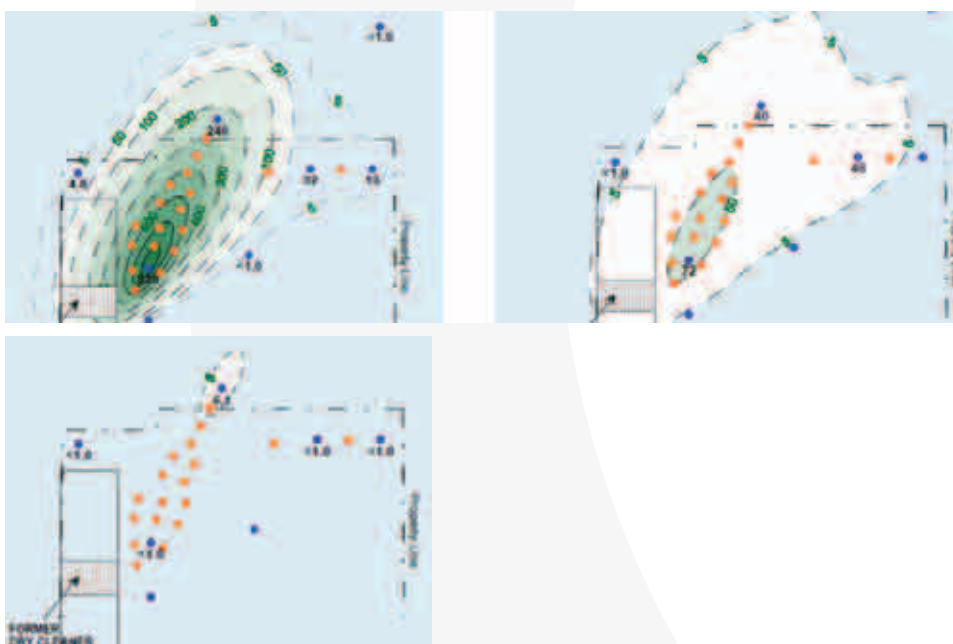


Figure 5. Effetto di ELSTM Microemulsion sul pennacchio di contaminazione (concentrazioni prima del trattamento, 3 mesi e 9 mesi dopo il trattamento mediante ELSTM Microemulsion). Punti iniezione (arancione) / Curve isoconcentrazione di PCE ($\mu\text{g/L}$)

Monitoraggi eseguiti per due anni consecutivi all'applicazione hanno evidenziato l'assenza di fenomeni di rebound delle concentrazioni contaminanti e la tendenza dei parametri geochimici dell'acquifero a ristabilirsi secondo le condizioni pre-trattamento.