

OSSIDAZIONE-RIDUZIONE CHIMICA IN SITU

Ing. Laura L. Bretti, IDRA Associati

Introduzione

Lo stimolo per la ricerca e sviluppo di tecnologie in grado di aggredire in situ la contaminazione delle falde idriche nacque già verso la fine degli anni '80, a seguito della constatazione dell'inefficacia dei sistemi di pump&treat nel raggiungere gli obiettivi di bonifica richiesti in tempi e costi ragionevoli, particolarmente in presenza di fase libera, di adsorbimento dei contaminanti sulla matrice solida o di eterogeneità dell'acquifero.

Gli scopi principali delle tecnologie di trattamento abiotico in situ consistono nella modifica della mobilità dei composti – sia in aumento, per rendere i contaminanti disponibili per la successiva rimozione o distruzione, sia in diminuzione, per ridurre le concentrazioni in fase disciolta – e nella distruzione degli stessi attraverso processi chimici, ossia non mediati da organismi biologici. In molti casi, le singole tecnologie di trattamento tendono ad integrare più di uno tra gli effetti elencati.

L'ossidazione e la riduzione chimica in situ fanno parte dei processi abiotici utilizzati per la distruzione dei contaminanti.

Nel presente documento sono sinteticamente illustrate le principali reazioni di ossido-riduzione coinvolte nella rimozione o distruzione in situ di contaminanti organici ed inorganici, unitamente ai composti o sostanze tipicamente impiegati per tali scopi.

Processi abiotici di bonifica degli acquiferi

L'esecuzione di trattamenti in situ per la bonifica delle falde idriche costituisce in alcuni casi un'opzione preferibile rispetto all'applicazione di un pump&treat, grazie alla minore invasività dell'intervento ed ai costi generalmente più contenuti. In altri casi, invece, il ricorso a trattamenti in situ non rappresenta una scelta quanto piuttosto una necessità, in particolare laddove la scarsa mobilità della contaminazione non consente un efficace recupero della stessa ai fini di un trattamento soprasuolo.

In caso di presenza di elevate eterogeneità del sottosuolo, zone a bassa conducibilità idraulica, sacche di prodotto libero scarsamente mobile, etc., il recupero dei contaminanti in forma disciolta mediante estrazione delle acque di falda comporta quasi sempre la difficoltà di ottenere in tempi ragionevoli concentrazioni in falda al di sotto degli obiettivi di bonifica a causa

dei fenomeni di:

- tailing, ossia il raggiungimento di concentrazioni quasi asintotiche dopo un periodo iniziale di trattamento, con un rate di diminuzione estremamente ridotto;
- rebounding, ossia l'aumento delle concentrazioni in fase disciolta a seguito della sospensione del trattamento.

Entrambi i fenomeni sono da ascrivere principalmente al fatto che i sistemi di pump&treat rimuovono i contaminanti dal sottosuolo in forma disciolta all'interno dell'acqua estratta. L'efficacia di questo processo dipende tuttavia dalla propensione dei contaminanti stessi a trovarsi in forma disciolta invece che in fase libera oppure adsorbita sul terreno, ed alla possibilità di migrazione attraverso la matrice solida in funzione della conducibilità idraulica dell'acquifero. Conseguentemente, i trattamenti di pump&treat risultano efficaci nei confronti della frazione di contaminazione disciolta presente nelle porzioni di acquifero a conducibilità idraulica medio-alta, mentre i fenomeni di tailing e rebounding diventano preponderanti nel caso di un'elevata frazione immobile o scarsamente mobile, la quale viene rilasciata dall'acquifero lentamente ma per periodi di tempo anche molto elevati.

Al fine di trattare la frazione scarsamente mobile della contaminazione, sono state pertanto sviluppate numerose tecniche di trattamento in situ, finalizzate principalmente a:

- aumentare la mobilità e solubilità della fase libera, al fine di consentirne il recupero diretto o in forma disciolta (es. trattamenti termici);
- favorire la solubilità o il desorbimento dei contaminanti (es. surfattanti) al fine di renderli di disponibili in fase disciolta per una successiva rimozione o distruzione;
- favorire la precipitazione o adsorbimento dei contaminanti (es. precipitazione, complessazione, etc.) per ridurre le concentrazioni in forma disciolta;
- distruggere i contaminanti direttamente in situ, trasformandoli in sostanze più semplici e non nocive.

Nel caso dei contaminanti inorganici, i processi di ossidazione e riduzione hanno in generale lo scopo di modificarne lo stato di ossidazione, favorendone la precipitazione e quindi la riduzione delle concentrazioni in fase disciolta; nel caso dei composti organici, i processi di ossido-riduzione sono tipicamente finalizzati alla distruzione dei contaminanti, con la formazione di composti più semplici non tossici, fino all'eventuale completa mineralizzazione.

La selezione del tipo di intervento da applicare deve essere effettuata a seguito della individuazione del fattore o dei fattori che limitano la cinetica di rimozione o distruzione dei contaminanti nel singolo caso in esame, e conseguentemente quali meccanismi si intende

sfruttare per aumentare la cinetica complessiva del processo.

In alcuni casi, il trattamento dovrà necessariamente prevedere l'utilizzo di più di uno dei meccanismi sopra elencati al fine di massimizzare la velocità di bonifica del sito. Ad esempio, l'utilizzo di surfattanti può essere previsto in combinazione con trattamenti di distruzione in situ della contaminazione mediante ossido-riduzione, al fine di accelerare il trasferimento dei contaminanti in fase liquida e quindi la disponibilità nei confronti dello step di trattamento successivo.

Nei paragrafi successivi sono descritti i principali processi di ossidazione e riduzione applicabili per il trattamento di contaminazioni sia di tipo organico sia inorganico, a partire dai composti e dalle sostanze tipicamente impiegate nell'ambito dei trattamenti di bonifica dei siti contaminati.

Ossidazione chimica in situ

L'ossidazione chimica in situ è emersa come metodo di trattamento di contaminazioni da composti organici a partire dagli anni '90. Numerosi composti organici possono infatti essere rapidamente e completamente mineralizzati in presenza di opportune condizioni ossidanti, o quantomeno essere degradati parzialmente in composti più semplici, successivamente trattabili con tecniche di bioremediation.

I reagenti tipicamente impiegati per l'ossidazione chimica in situ dei contaminanti organici sono:

- il perossido di idrogeno;
- il permanganato di potassio;
- l'ozono.

Negli ultimi anni, si sta inoltre indagando l'utilizzo del persolfato di sodio in aggiunta agli ossidanti tradizionali.

In Tabella 1 sono riportate le reazioni di riduzione dei composti elencati, con il rispettivo potenziale standard di riduzione (E°).

In Tabella 2 sono invece evidenziate le principali caratteristiche del perossido di idrogeno, del permanganato di potassio e dell'ozono, con particolare riferimento al campo di applicazione ed all'efficacia di trattamento.

Tabella 1 Reazioni di riduzione dei composti ossidanti utilizzati per la bonifica da contaminazioni organiche e rispettivi potenziali standard di riduzione.

Composto	Reazione	Potenziale standard di riduzione (Volt)
Perossido di idrogeno	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,78
Permanganato di potassio	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_{2(s)} + 2H_2O$	1,70
Ozono	$O_{3(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O$	2,07
Persolfato di sodio	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01 2,60

Tabella 2: Principali caratteristiche del perossido di idrogeno, del permanganato di potassio e dell'ozono nella ossidazione chimica dei composti organici

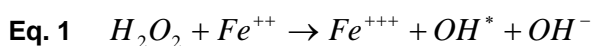
Caratteristica	Perossido di idrogeno	Permanganato	Ozono
Caratteristiche del reagente:			
Forma	Liquida	Liquida o solida	Gas
Luogo di generazione	Offsite, trasportato onsite	Offsite, trasportato onsite	Onsite
Ossidazione in situ:			
Metodo di introduzione	Piezometri, lance di iniezione	Piezometri, fratturazione, lance di iniezione	Piezometri per air sparge
Concentrazione	5-50% _p	0.02-4 % _p	Variabile
Ammendanti	Fe ²⁺ e acido	Nessuno	Spesso aria
Trasporto nella matrice	Advezione	Advezione e diffusione	Advezione
Rate di reazione/trasporto	Alto o molto alto	Da medio ad alto	Molto alto
Efficacia di ossidazione			
Composti organici trattabili	BTEX, IPA, fenoli, alcheni	BTEX, IPA, alcheni	BTEX, IPA, fenoli, alcheni
Composti recalcitranti	Alcuni alcani, PCB	Alcani, PCB	Alcani, PCB
Ossidazione diretta NAPL	Possibile	Possibile	Possibile
Prodotti di reazione	Acidi organici, sali, O ₂ , CO ₂ Consistente produzione di gas	Acidi organici, sali, MnO ₂ , CO ₂ Minima produzione di gas	Acidi organici, sali, O ₂ , CO ₂ Minima produzione di gas
Effetti del sistema sull'ossidazione			
Materia organica naturale	Consumo di ossidanti	Consumo di ossidanti	Consumo di ossidanti
pH	Più efficace per pH acidi	Efficace a pH 3.5 – 12	Più efficace per pH acidi
Temperatura	Basse efficienze a basse T	Basse efficienze a basse T	Basse efficienze a basse T
Effetti dell'ossidazione sul sistema			
pH	Riduzione	Riduzione	Riduzione
Temperatura	Da basso ad elevato aumento	Da nessuno a basso aumento	Da basso ad elevato aumento
Mobilità dei metalli	Possibile ossido-riduzione dei metalli	Possibile ossido-riduzione dei metalli	Possibile ossido-riduzione dei metalli
Perdita di permeabilità	Possibile a causa della produzione di gas e di colloidi	Possibile a causa della produzione di colloidi	Possibile a causa della produzione di gas e di colloidi

Trattamenti con perossido di idrogeno (Fenton e Fenton-like)

L'impiego di perossido di idrogeno come agente ossidante in trattamenti di bonifica *in situ* fu inizialmente indirizzato al trattamento di prodotti petroliferi, quali IPA e fenoli.

Successivamente, è stata dimostrata la possibilità di utilizzo anche per la degradazione dei composti organici clorurati, quali il TCE od il cloroformio.

In presenza di ioni ferrosi Fe^{2+} , il perossido di idrogeno si scompone in radicali ossidrili (OH), secondo la reazione di Fenton (Eq. 1).



I radicali ossidrili sono successivamente in grado di ossidare, non selettivamente, tutti i composti organici presenti nella matrice contaminata. La cinetica di degradazione del contaminante può essere descritta da una cinetica del secondo ordine complessivo (Eq. 2):

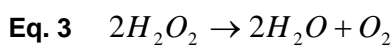
$$\text{Eq. 2} \quad \frac{dc}{dt} = k_{OH} \cdot [c][OH^*]$$

Il valore della costante cinetica k_{OH} può variare in relazione al contaminante ed è generalmente una funzione dello stato di ossidazione del carbonio nella molecola del composto organico. Tale valore è comunque limitato superiormente dalla velocità di diffusione dei radicali ossidrili stessi, pari a $10^{10} M^{-1}s^{-1}$.

La reazione Fenton è fortemente esotermica e può portare ad una produzione significativa di gas e calore.

Dalla Eq. 1 emerge che l'ossidazione dei composti organici mediante la reazione di Fenton richiede la presenza di ioni ferrosi. Qualora essi non siano naturalmente presenti nel sito, essi devono essere introdotti nel sistema, tipicamente mediante l'aggiunta di solfato ferroso.

Oltre alla reazione di ossidazione del ferro e produzione di radicali ossidrili (Eq. 1), il perossido di idrogeno può autodecomporsi secondo l'Eq. 3, con cinetiche di decomposizione anche molto elevate in presenza di ossidi metallici o carbonati e bicarbonati.



Al fine di limitare la decomposizione del perossido di idrogeno in favore della reazione Fenton, il pH del sistema deve essere mantenuto in condizioni acide, possibilmente in un range compreso tra 2 e 4. La riduzione del pH può essere effettuata mediante l'introduzione di acido acetico o acido solfidrico.

In molti casi, tuttavia, l'acidificazione spinta della falda può non essere praticabile. Per tale motivo, è stata elaborata una modifica del processo Fenton al fine di poter operare anche in condizioni di pH maggiormente prossimo alle condizioni di neutralità, in particolare mantenendosi in un range compreso tra 5 e 7. Tali processi prevedono l'introduzione di

composti stabilizzanti che inibiscono la reazione di decomposizione del perossido di idrogeno (Eq. 3). Il processo così modificato prende il nome di Fenton-like.

Il composto stabilizzante che mostra una maggiore efficacia è il fosfato di potassio monobasico.

E' infine presente un'ulteriore variante del processo di Fenton, basata sull'impiego di sali di ferro (III) invece di ferro (II). In questo caso, il Fe (III) catalizza la formazione di radicali ossidrilici attraverso un ciclo redox che coinvolge il perossido di idrogeno, instaurando una concentrazione bassa ma costante di Fe (II). La tendenza del Fe (III) a precipitare come idrossido costituirebbe tuttavia un ostacolo per l'applicazione di tale processo: per tale motivo, il processo è comunemente realizzato con l'aggiunta di sostanze chelanti, le quali sono in grado di mantenere in soluzione il ferro, complessandolo.

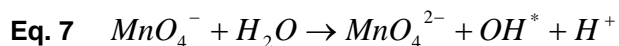
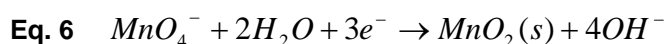
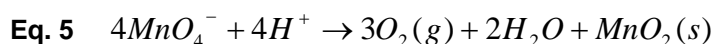
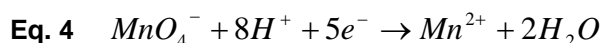
Per l'applicazione di perossido di idrogeno in situ sono disponibili tre prodotti commerciali brevettati, e specificatamente:

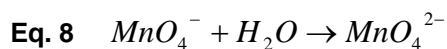
- CleanOX® - basato sull'utilizzo di acqua ossigenata, solfato ferroso ed un acido per modificare il pH;
- Isotec® - acqua ossigenata, ferro (probabilmente nella forma di un sale ferrico) ed agenti chelanti;
- GeoCleanse® - acqua ossigenata, un catalizzatore contenente ferro ed un acido.

Trattamenti con permanganato di potassio

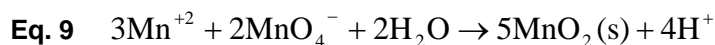
Il permanganato, tipicamente di potassio, ma potenzialmente anche di sodio, calcio o magnesio, reagisce in acqua secondo relazioni che dipendono in larga parte dal pH del sistema. La stechiometria e le cinetiche che intercorrono sono piuttosto complesse e difficilmente individuabili in via univoca nei singoli sistemi.

A livello esemplificativo, sono riportate di seguito le principali reazioni di riduzione del permanganato in acqua in corrispondenza dei vari livelli di pH. In particolare, l'Eq. 4 ha luogo per valori di pH compresi inferiori a 3.5; in caso di soluzioni leggermente acide, si verifica la reazione descritta dall'Eq. 5; tra pH 3.5 e 12 ha luogo la reazione Eq. 6; in condizioni leggermente alcaline è inoltre possibile la reazione Eq. 7, con la produzione di radicali ossidrilici; a pH maggiore di 12 si osserva infine la reazione Eq. 8.

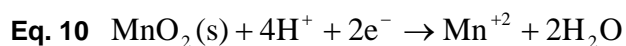




I cationi Mn^{+2} formati in condizioni di $pH < 3.5$ possono essere ossidati in presenza di un eccesso di permanganato.



In soluzioni acide il Mn^{+4} presente negli ossidi di Mn può essere lentamente ridotto a Mn^{+2} come mostrato dalla seguente equazione:



Altre due reazioni che possono avvenire sono la decomposizione del MnO_4^- e la reazione di disproporzione. Queste però hanno una velocità apprezzabile solo in condizioni di pH molto elevato.

Le diverse reazioni di riduzione del permanganato in funzione del pH (equazioni da 3 a 5) costituiscono il potenziale di ossidazione di altre sostanze quali metalli in forma ridotta (ad es. Fe^{2+} , Mn^{2+}), materia organica o contaminanti specifici (TCE, DCE, etc.).

Il permanganato di potassio può essere rapidamente miscelato in concentrazioni di circa il 3-4%. La reale concentrazione ottenibile *in situ* può variare in dipendenza della temperatura e dell'ossigeno disciolto nell'acqua di miscelazione. Anche il permanganato di sodio ($NaMnO_4$), disponibile sul mercato in forma liquida al 40% in peso, può essere applicato come ossidante. Le concentrazioni tipicamente applicate sono variabili e possono arrivare fino al 25%.

Nel corso della reazione, il pH del sistema può subire un'acidificazione anche molto intensa, in funzione della capacità di buffering del sistema. I principali prodotti di decomposizione osservati includono acidi organici e ossidi di manganese (solidi).

Trattamenti con ozono

L'ozono viene introdotto nel sistema mediante pozzi di iniezione per air sparging, con o senza la contemporanea introduzione di aria. L'installazione richiede tipicamente la realizzazione di pozzi di SVE per la cattura e l'estrazione di eventuali vapori di VOC strippati dalla falda.

L'ozono è in grado di ossidare i contaminanti direttamente, oppure mediante la formazione di radicali ossidrilici OH^* , i quali costituiscono dei potenti ossidanti aspecifici. I contaminanti ossidabili includono i composti organici aromatici, IPA, cloroeteni, pesticidi, idrocarburi alifatici ed alogenati.

La reazione di ossidazione mediante ozono è estremamente rapida. A causa dell'elevata

instabilità dell'ozono, esso deve essere prodotto sul posto al momento dell'utilizzo mediante generatori elettrici di O₃. L'elevata reattività comporta la rapida degradazione dell'ozono già e brevi distanze dai pozzi di iniezione, richiedendo pertanto un interasse del pozzi piuttosto limitato. La presenza di altre sostanze ossidabili (es. composti organici naturali) riduce inoltre l'efficienza del trattamento. La decomposizione dell'ozono porta alla produzione di ossigeno, con un positivo effetto di ossigenazione della falda e della zona vadosa, il quale può contribuire alla biodegradazione dei contaminanti organici intorno alla zona di trattamento.

Trattamenti con persolfato di sodio

I persolfati sono dei composti chimici che trovano largo impiego in diversi settori industriali. In campo ambientale i persolfati sono molto apprezzati per il loro notevole potere ossidante e vengono impiegati per la bonifica di suoli e acque di falda.

L'ossidazione tramite ioni persolfato (S₂O₈²⁻) è generalmente condotta con l'ausilio di un attivante quale la luce ultravioletta (UV) od il calore, per incrementare sia la velocità che il potere di ossidazione. La presenza di uno di questi agenti attivanti consente infatti di promuovere la reazione di decomposizione del persolfato in soluzione acquosa, generando specie dalle spiccate proprietà ossidanti come, i radicali solfato (SO₄^{-•}) e i radicali ossidrili (OH[•]).

In alternativa all'attivazione termica o all'attivazione tramite raggi ultravioletti, si può operare a temperatura ambiente tramite l'utilizzo di ioni metallici, come, argento, rame o ferro. Questi catalizzatori accelerano il processo di decomposizione del persolfato andando ad incrementare la quantità di radicali liberi SO₄^{-•}.

La decomposizione del persolfato in soluzione acquosa evolve attraverso le seguenti reazioni riportate in Tabella 3.

Tabella 3 **Equazioni di riduzione del persolfato in soluzione acquosa in funzione del pH del sistema.**

Reazioni	pH
$S_2O_8^{2-} + OH^- \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{2-} + \frac{1}{2}O_2$	>13
$S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + \frac{1}{2}O_2$	3-7
$S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + H_2O_2$	>0,3 [H ⁺] > 0.5 M
$S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow HSO_4^- + HSO_3^-$	

Aspetti critici nella selezione di un trattamento di ossidazione chimica

Nell'ambito del processo di selezione e progettazione di un intervento di ossidazione chimica, vi sono alcuni aspetti di primaria importanza che devono essere attentamente

valutati. Tra questi si sottolineano:

- la capacità della sostanza ossidante selezionata a degradare i contaminanti di interesse fino ai livelli richiesti con un rate adeguato anche in funzione delle caratteristiche della matrice, ossia tenuto conto dei fattori limitanti la cinetica complessiva del processo;
- la richiesta di ossidante da parte delle sostanze naturali presenti nel sistema;
- la disponibilità di una tecnica efficace di introduzione degli ossidanti nel sistema, date le caratteristiche fisiche e geologiche del sito;
- la possibilità di effetti secondari negativi causati dall'introduzione dei composti ossidanti, quali la produzione di sottoprodotti tossici, la formazione di gas e calore, la modifica del pH del sistema, la presenza di impurità nel prodotto iniettato, la mobilizzazione dei metalli, la perdita di permeabilità della matrice solida, etc.;
- la compatibilità dell'ossidazione chimica con altre tecnologie che si intende implementare congiuntamente o successivamente il trattamento con ossidanti e la destinazione d'uso successiva del sito.

Riduzione chimica in situ

I trattamenti di riduzione chimica prevedono l'introduzione nel sistema di composti che sono in grado di degradare i contaminanti oppure trasformarli in specie meno tossiche e/o meno mobili, mediante reazione diretta con le sostanze da trattare oppure a seguito della modifica del potenziale redox del sistema verso valori negativi.

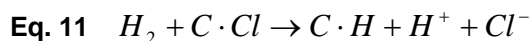
Le possibilità di trattamento, in termini di reagenti e di contaminanti trattabili, sono molteplici. Nel presente capitolo si intende presentare le applicazioni e le tecnologie maggiormente diffuse.

Relativamente alla tipologia di contaminanti tipicamente trattati mediante interventi di riduzione chimica in situ, è possibile evidenziare i seguenti:

- idrocarburi alogenati, particolarmente nel caso di stati di ossidazione elevati e quindi molecole molto stabili in ambiente neutro o mediamente ossidante (es. PCE);
- metalli pesanti, con particolare riferimento alle contaminazioni da cromo esavalente.

Per quanto riguarda gli idrocarburi alogenati, la riduzione chimica in situ si basa tipicamente su meccanismi di abbattimento del potenziale redox al fine di favorire la degradazione dei composti di partenza mediante dealogenazione (perdita di uno o più atomi di cloro). I prodotti della reazione consistono in composti a minore grado di alogenazione, fino ad arrivare a composti organici semplici non alogenati e non tossici.

La reazione di degradazione dei solventi clorurati, denominata dechlorurazione riduttiva, è descrivibile mediante l'Eq. 11



Iaddove C-Cl rappresenta un legame carbonio-cloro all'interno di un solvente clorurato, sostituito dal un legame carbonio-idrogeno. In generale, i solventi con un maggiore numero di atomi di cloro sono passibili di dechlorurazione riduttiva in ambiente fortemente riducente, mentre molecole meno clorate sono generalmente degradabili per via ossidativa.

Studi recenti hanno valutato la possibilità di procedere all'ossidazione diretta di composti altamente alogenati, mostrando la possibilità di ottenere qualche abbattimento in condizioni di laboratorio, a fronte di un consumo di ossidanti estremamente elevato. La fattibilità tecnica di ottenere risultati apprezzabili in campo è incerta, ed i costi associati ad un simile trattamento appaiono poco concorrenziali rispetto ad altre tecnologie, tra cui anche gli interventi di riduzione chimica o biologica.

La dechlorurazione riduttiva degli eteni clorurati può avvenire mediante due meccanismi differenti (Figura 1):

- Idrogenolisi sequenziale, in cui due elettroni e uno ione idrogeno attaccano la molecola con eliminazione di uno ione cloruro e la formazione di composti sempre meno clorurati fino ad etene ed etano; l'idrogenolisi dei composti meno clorurati è più lenta;
- Eliminazione β -riduttiva: due elettroni sono trasferiti dal donatore di elettroni al composto clorurato con eliminazione di due atomi di cloro dalla molecola e formazione di un legame triplo; il prodotto di degradazione è il cloroacetilene che è trasformato in acetilene mediante idrogenolisi.

Mentre la trasformazione da PCE a TCE segue sempre il primo meccanismo, la dechlorurazione riduttiva dei composti meno clorurati può seguire percorsi alternativi, quali appunto l'eliminazione β -riduttiva o reazioni di ossidazione.

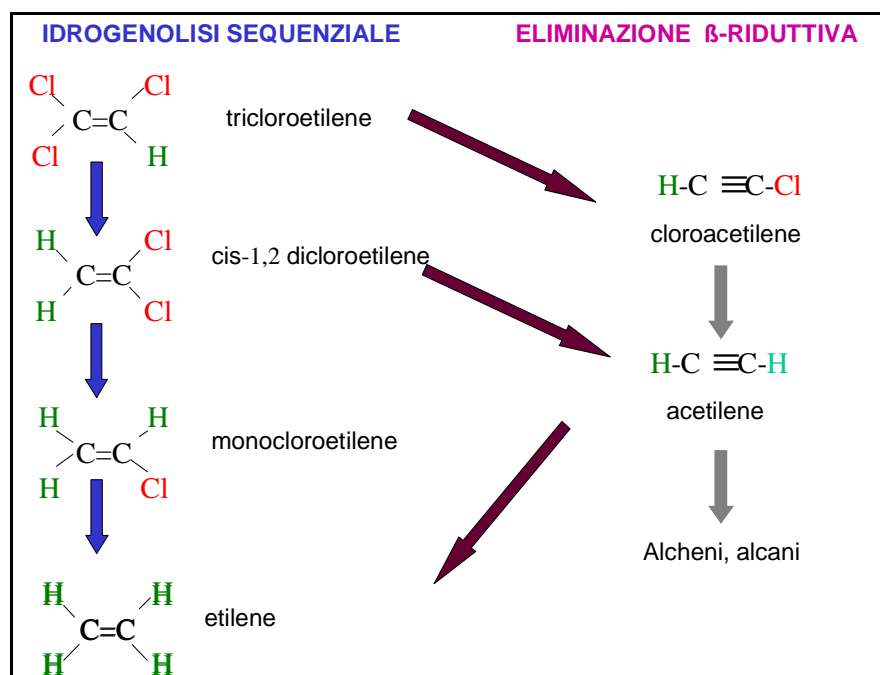
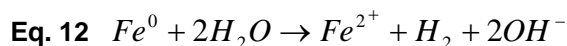


Figura 1 Meccanismi di degradazione del tricloroetilene.

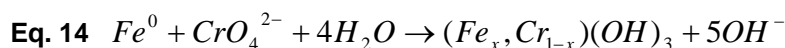
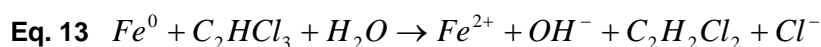
Nel caso dei metalli, invece, la reazione di riduzione comporta tipicamente una variazione dello stato di ossidazione del metallo stesso, favorendo lo spostamento degli equilibri di ripartizione verso specie meno tossiche, meno mobili e/o meno solubili, quali ossidi, idrossidi, solfuri, etc. come descritto in maggiore dettaglio nei singoli paragrafi successivi.

Trattamenti con ferro zero-valente

Il ferro zero-valente, ossia in forma metallica, in ambiente acquoso si ossida (corrosione) liberando idrogeno (Eq. 12), il quale rappresenta il donatore di elettroni nella successiva reazione di riduzione dei contaminanti da trattare.



In Eq. 13 ed Eq. 14 sono riportate a titolo esemplificativo le reazioni di riduzione nel caso del TCE, tipicamente accompagnata dalla successiva precipitazione di idrossidi di ferro, e del cromo esavalente con formazione di idrossidi di ferro e cromo, i quali precipitano in quanto scarsamente solubili. Analoghe reazioni intervengono nel caso di riduzione di altri composti organici alogenati e metalli pesanti.



Il ferro zero-valente viene introdotto in situ sottoforma di limatura o polvere di ferro, sia in corrispondenza della zona sorgente, sia come materiale reagente nell'ambito della realizzazione di una PRB, con o senza accoppiamento con altri materiali (es. carbone attivo).

In corrispondenza della zona di trattamento si assiste tipicamente alla riduzione del potenziale redox e dell'ossigeno disciolto, all'aumento del pH e dell'idrogeno molecolare disciolto, fattore conseguenti alle reazioni di ossidazione del ferro metallico.

I fattori maggiormente critici nella gestione di un trattamento con PRB di ferro zero-valente consistono nella progressiva perdita di permeabilità della barriera a causa della precipitazione di idrossidi metallici e/o fenomeni di biofouling, oltre alla eventuale perdita di efficacia del ferro a seguito dell'ossidazione della superficie esterna dello stesso e quindi una riduzione delle cinetiche di ossidazione dello stesso. Tali fattori, qualora non valutati con sufficiente attenzione in fase di progettazione, possono comportare una rapida diminuzione dell'efficienza di trattamento, con la necessità di procedere ad interventi di manutenzione o rigenerazione della PRB anche dopo pochi mesi dall'installazione. In altri casi, è stato invece registrato il mantenimento di un'efficienza di trattamento quasi costante per numerosi anni.

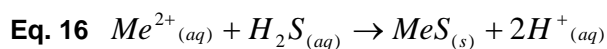
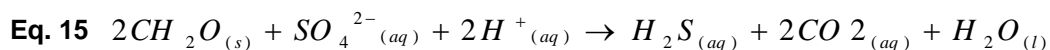
Trattamenti con idrogeno molecolare in presenza di catalizzatore al palladio

Una serie di studi indica la possibilità di una rapida dechlorurazione dei composti clorurati in presenza di idrogeno disciolto e piccole quantità di palladio. Nonostante si tratti di una reazione di riduzione, tale processo può essere applicato anche in presenza di condizioni aerobiche, in quanto è stato osservato che il rate di degradazione dei composti clorurati è maggiore della velocità di diffusione dell'ossigeno in falda.

Test pilota mostrano efficienze di rimozione comprese tra il 90% ed il 98% nel caso di cloroformio ed eteni clorurati (PCE e TCE) rispettivamente. Tale tecnologia può essere impiegata in situ mediante l'utilizzo di una PRB in configurazione funnel&gate.

Rimozione dei metalli mediante riduzione di solfati

La rimozione dei metalli dalla fase disciolta è stata osservata a seguito dell'introduzione in falda di solfati, grazie alla preliminare riduzione degli stessi per via biologica e la successiva reazione con gli ioni metallici disciolti a formare solfuri metallici, i quali precipitano da ultimo come solidi (Eq. 15 ed Eq. 16).

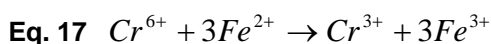


Il processo, parzialmente differente rispetto a quelli precedentemente presentati a causa dell'intervento nella reazione complessiva di una componente biologica, può comunque essere considerato di tipo abiotico in relazione alla reazione che porta alla formazione dei solfuri metallici ed alla loro precipitazione.

Oltre a consentire la rimozione dei metalli, il processo descritto consente anche l'abbattimento degli eventuali solfati presenti in falda. L'implementazione pratica in situ prevede la realizzazione di una PRB costituita da materiale organico (tipicamente compost) mescolato a ghiaia per consentire una conducibilità idraulica non inferiore a quella dell'acquifero.

Rimozione del cromo esavalente mediante solfato ferroso

Il cromo esavalente Cr (VI) è un potente ossidante e si riduce in presenza di donatori di elettroni quali il ferro ferroso Fe(II). La riduzione del cromo esavalente mediante ioni ferrosi può essere descritta dall' Eq. 17.



Tale reazione interviene nel caso di pH < 10, mentre per pH superiori la velocità di ossidazione del ferro ferroso ad opera dell'ossigeno disciolto è maggiore di quella relativa al cromo esavalente.

L'introduzione del ferro avviene tipicamente mediante l'aggiunta di solfato ferroso. Rispetto ad altri possibili reagenti, quali ad esempio il cloruro ferroso, il solfato ferroso presenta il vantaggio che, mentre il ferro riduce il cromo, i solfati favoriscono la mobilitazione del cromo dalla matrice solida, rendendolo disponibile in soluzione in un tempo minore e accelerando quindi i tempi della bonifica.

Sia il cromo trivalente che il ferro trivalente tendono a formare idrossidi solidi piuttosto stabili, i quali precipitano nella forma di idrossidi misti $Fe_{1-x}Cr_x(OH)_{3(s)}$. I precipitati di cromo trivalente appaiono stabili in condizioni di neutralità, e comunque per pH non eccessivamente acidi, in modo tale che le concentrazioni di Cr(III) si mantengono tipicamente al di sotto dei limiti di rilevabilità al termine del trattamento.

Altre sostanze riducenti utilizzabili per la modifica del potenziale redox

Una variazione del processo sopra descritto può essere effettuata introducendo in falda sostanze in grado di modificare il potenziale redox del sistema al fine di distruggere o rimuovere contaminanti sensibili alle condizioni riducenti. Tale tecnica prende il nome di ISRM, In Situ Redox Manipulation.

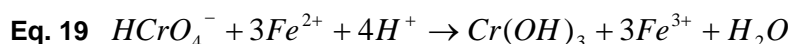
Il processo consiste fondamentalmente nell'introdurre una sostanza riducente che riduce il Fe(III) in Fe(II). Quest'ultimo reagisce a sua volta con i contaminanti presenti in forma ossidata, riducendoli.

Rispetto alle tecniche più classiche di PRB, in cui la zona di reazione è condizionata dalla possibilità che tutto il flusso da trattare entri in contatto con il materiale reagente, la ISRM si basa sulla creazione di un'area riducente all'interno della falda la quale può essere realizzata anche mediante la semplice iniezione dei reagenti all'interno dei piezometri.

Sulla base degli studi di laboratorio e di campo effettuati, tra i composti riducenti potenzialmente utilizzabili – tra cui il diossido di zolfo, acido ascorbico, idrossilammina, etc. – appare particolarmente favorevole l'utilizzo della ditionite di sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Si tratta di un solfuro contenente ossianioni, il quale si scioglie velocemente in acqua liberando dei radicali $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. Tali radicali sono i responsabili della riduzione del Fe(III) ad Fe(II) secondo l'Eq. 18.



L'Eq. 19 descrive invece la successiva reazione di riduzione del cromo esavalente in presenza di ioni ferrosi con la formazione di idrossidi di cromo. Tali idrossidi sono estremamente stabili in condizioni di pH alcalino o leggermente acido, mentre possono rilasciare il metallo in forma disciolta in caso di pH fortemente acido. Per favorire la precipitazione degli idrossidi, il trattamento prevede tipicamente l'aggiunta di composti che aumentino l'alcalinità del sistema. In presenza di un eccesso di ferro, è inoltre possibile la formazione di idrossidi di cromo e ferro $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_{3(s)}$. Simili reazioni di precipitazione coinvolgono gli altri metalli presenti in forma ossidata.



Aspetti critici nella selezione di un trattamento di riduzione chimica in situ

In merito alle differenze tra i meccanismi che intervengono nel caso di trattamento degli idrocarburi alogenati rispetto a quelli relativi ai metalli pesanti, accennate all'inizio del capitolo, è importante sottolineare che nel primo caso il trattamento comporta la *distruzione* delle molecole di partenza e quindi l'effettiva rimozione dei composti dal sistema; nel caso dei metalli pesanti, la rimozione dei contaminanti si basa su *equilibri* di ripartizione ed è principalmente legata alla creazione di specie meno solubili o meno mobili in condizioni di potenziale redox negativo.

In linea di principio, quindi, è possibile un'inversione del processo di sottrazione della fase

disciolta nel caso di ripristino delle condizioni ossidanti presenti prima del trattamento. I trattamenti tipicamente applicati consentono in realtà la formazione di composti piuttosto stabili anche nel caso di inversione del potenziale redox, con un'eventuale ri-ossidazione dei composti molto lenta e tale da non comportare un aumento apprezzabile degli ioni ossidati in fase disciolta anche dopo la sospensione del trattamento. E' comunque importante valutare tale aspetto in fase di progettazione dell'intervento, particolarmente nel caso di utilizzo di composti sperimentali e/o nel caso di condizioni geochimiche particolarmente ossidanti. Un altro fattore che può comportare la mobilitazione dei metalli è la presenza di pH molto bassi. In tal caso, è possibile la dissoluzione degli idrossidi ed il rilascio degli ioni metallici, seppure generalmente nella loro forma ridotta.

Bibliografia

- [1] Aglietto, I., Bretti, L.L. (2005) *Attenuazione naturale ed enhanced bioremediation*, Atti del corso "Esperto nella Gestione di Siti Contaminati", Roma 3-6 maggio 2005.
- [2] Baciocchi, R., Boni, M.R., D'Aprile, L. (2001) *Processi avanzati di ossidazione per il trattamento di suoli contaminati da 3-clorofenolo*, Siti Contaminati, settembre-ottobre.
- [3] Baciocchi, R. (2002) *Trattamento di siti contaminati mediante ossidazione chimica*, Corso di aggiornamento professionale di Bologna, 12-15 marzo 2002.
- [4] Baciocchi, R., Boni, M.R., Lombardi, F. (2003) *Stato dell'arte dei trattamenti in situ di ossidazione chimica*, Atti del seminario di aggiornamento professionale "Tecnologie per la Bonifica In Situ delle Acque Sotterranee", Roma 13-14 ottobre 2003.
- [5] Blowes, D.W., Benner, S.G., Ptaceck, C.J. (1999) *Permeable reactive barriers for remediation of acid mine drainage*, Conference proceedings "Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation", Dallas August 31 – September 2, 1999.
- [6] Boni, M.R., D'Aprile, L. (2003) *Bonifica delle acque sotterranee mediante l'impiego di barriere permeabili reattive*, Atti del seminario di aggiornamento professionale "Tecnologie per la Bonifica In Situ delle Acque Sotterranee", Roma 13-14 ottobre 2003.
- [7] Fruchter, J. (1999) *In situ redox manipulation for treatment of chromate and trichloroethylene in groundwater*, Conference proceedings "Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation", Dallas August 31 – September 2,

- 1999.
- [8] Khan, F.A., Puls, R.W. (1999) *In situ treatment of chromium source area using redox manipulation*, Conference proceedings “Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation”, Dallas August 31 – September 2, 1999.
- [9] Kovalick, W.W. Jr. (1999) *In situ abiotic technologies for groundwater cleanup: current trends, needs and expectations*, Conference proceedings “Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation”, Dallas August 31 – September 2, 1999.
- [10] Puls, R.W. (1999) *Long-term performance monitoring of a PRB for remediation of chlorinated solvents and chromium*, Conference proceedings “Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation”, Dallas August 31 – September 2, 1999.
- [11] Reinhard, M. (1999) *In situ destruction of chlorinated hydrocarbon compounds in a reactive well using Pd-catalyst*, Conference proceedings “Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation”, Dallas August 31 – September 2, 1999.
- [12] Schmelling, S.G. (1999) *Overview of abiotic subsurface remediation*, Conference proceedings “Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation”, Dallas August 31 – September 2, 1999.
- [13] Siegrist, R.L., Urynowicz, M.A. (1999) *An overview of in situ chemical oxidation technology features and applications*, Conference proceedings “Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation”, Dallas August 31 – September 2, 1999.
- [14] Starr, R.C. (1999) *In situ chemical oxidation for groundwater remediation near a waste injection well*, Conference proceedings “Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation”, Dallas August 31 – September 2, 1999.
- [15] Tremaine, J., Keel, N.L. (1999) *In situ remediation of hexavalent chromium in groundwater: practical implementation*, Conference proceedings “Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation”, Dallas August 31 – September 2, 1999.
- [16] Walker, W.J., Pucik-Eriksen, L.E. (1999) *In situ reduction of hexavalent chromium in groundwater and surface soil using acidified ferrous sulphate*, Conference proceedings “Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation”, Dallas August 31 – September 2, 1999.