

# Biobarriera: una tecnica innovativa per la rimozione in situ di composti organici da derivati del petrolio

Uno studio di fattibilità di biobarriere, portato avanti dal Politecnico di Milano dirette a degradare BTEX e MTBE □ Sabrina Saponaro°, Elena Sezenna, Luca Bonomo

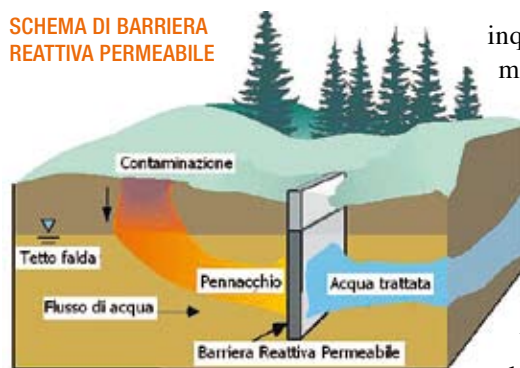
## Derivati del petrolio

Il petrolio è una miscela complessa di idrocarburi allo stato liquido. Per essere pienamente sfruttato, questa materia prima necessita di fasi di raffinazione che ne consentano l'impiego, diretto o indiretto, in molte applicazioni. Nell'ultimo decennio, il consumo di petrolio in Italia si è attestato sui 5 litri procapite al giorno [1].

I prodotti derivati dal petrolio possono essere suddivisi in tre principali categorie: a) combustibili; b) solventi e lubrificanti; c) materie prime per l'industria petrolchimica. Quando tali prodotti o i rifiuti derivanti dal loro uso sono rilasciati nell'ambiente, interagiscono con l'ambiente, arrecando sovente problemi di notevole impatto. In ragione della tossicità o dell'odore o sapore, i composti chimici di maggior rilevanza ambientale sono i solventi monoaromatici (benzene, toluene, etilbenzene, xilene - BTEX), gli alcani, gli idrocarburi poliaromatici e alcuni additivi di sintesi [2].

Oltre il 40% dei prodotti petroliferi consumati è costituito da benzine per autotrazione. Queste ultime sono miscele di idrocarburi con numero di atomi di carbonio generalmente compreso tra 5 e 12, di cui indicativamente il 40% è costituito da alcani lineari e ramifica-

SCHEMA DI BARRIERA REATTIVA PERMEABILE



ti, il 20% circa da cicloalcani, il 25% circa da composti aromatici (BTEX e naftaleni) e la restante frazione (fino al 15% circa) da additivi utilizzati per incrementare il numero di ottani della miscela [2]. Fin dai primi anni '70, eteri e alcoli hanno sostituito nelle benzine gli additivi piombo tetraetile o tetrametile; il metil tert-butil etere (MTBE) viene utilizzato nell'80% circa delle benzine usate oggi nel mondo, in ragione della sua ridotta reattività in condizioni ambientali standard e costo [3].

Gli sversamenti accidentali di benzine per autotrazione sono fenomeni frequenti, soprattutto in corrispondenza di serbatoi di stoccaggio ed oleodotti e sono tra le principali cause di contaminazione delle acque sotterranee. Gli inquinanti di maggior rilevanza sono costituiti da BTEX e MTBE. Le caratteristiche chimico-fisiche di tali

inquinanti conferiscono loro elevata mobilità nel sottosuolo saturo, con contaminazioni delle falde acquifere spesso cospicue, sia in termini di concentrazioni che di estensione dei plume [4].

La letteratura evidenzia come i composti rilasciati dalle benzine siano potenzialmente biodegradabili sia in ambiente aerobico sia, per alcuni contaminanti (toluene, etilbenzene e xileni), in ambiente anossico o anaerobico, seppur in generale con cinetiche più lente rispetto alla situazione aerobica. La biodegradazione del MTBE in condizioni anaerobiche è riportata in letteratura. Essa, comunque, è stata assai più frequentemente riscontrata in ambiente aerobico da parte di colture pure o miste, sia per metabolismo diretto che per cometabolismo su differenti substrati quali alcani a catena corta, composti monoaromatici, glicerolo, lattato, ecc. [5, 6]. Sono state documentate anche inibizione e uso competitivo in presenza di BTEX [7]. In molti casi, i microrganismi che si sviluppano in situ su pressione selettiva dei contaminanti presenti sono in grado di operare trasformazioni biologiche sopra richiamate, ma la carica resta insufficiente ad ottenere rimozioni significative nelle condizioni ambientali locali.

## Biobarriera

Le principali tecnologie utilizzate per il risanamento di acque sotterranee da composti delle benzine sono il pump & treat, l'estrazione multi-fase, l'air sparging e l'ossidazione chimica in situ [8]. Un approccio innovativo è costituito dalle barriere reattive permeabili (BRP). In una BRP, il flusso idrico contaminato transita, spinto dal gradiente naturale, in una zona della barriera ("cella reattiva") ove i contaminanti disciolti possono essere adsorbiti sul materiale di riempimento della barriera (ad esempio su carbone attivo), rimossi per reazioni chimiche (ad esempio per riduzione con ferro zero-valente) o biodegradati da microrganismi adesi al materiale di riempimento della cella. Le BRP sono considerate un trattamento di tipo passivo, poiché non vi è impegno continuo di energia e le azioni di mantenimento necessarie al sistema sono limitate [9].

Nelle barriere di tipo biologico (biobarriera - BB), la cella reattiva è costituita da un idoneo supporto colonizzato da biomassa fissa, approvvigionata di quanto necessario per lo svolgimento del processo nelle condizioni ambientali di interesse (nutrienti, accettori di elettroni, etc.). Dato il recente sviluppo, si tratta di sistemi ancora poco testati a piena scala; dati riportati dalla U.S. EPA relativi a 317 casi di interventi di risanamento di MTBE in falda negli USA indicano 3 siti nei quali sono stati impiegati sistemi tipo BB [10]. In questi siti, comunque, l'inoculazione o la fornitura di accettori di elettroni e/o di nutrienti sono stati condotti nell'acquifero naturale; così operando, non è stato possibile superare le limitazioni dovute alle eterogeneità del terreno, alla conducibilità idraulica e all'attaccamento/distaccamento della biomassa.

È possibile ridurre questi problemi utilizzando un idoneo supporto per la biomassa, quali torba, perlite, pozzolana, pomice e oxiumolite [11, 12, 13]. A confronto con le barriere reattive permeabili basate su meccanismi chimico-fisici, la conducibilità idraulica

nella zona reattiva di una biobarriera deve essere sufficientemente bassa da ridurre il distacco della biomassa e consentire un tempo di residenza del contaminante sufficientemente lungo per il processo biologico (mesi o più). L'approccio comporta tipicamente il rilascio passivo o semi-passivo di reagenti mediante pozzi o dal materiale di riempimento stesso e l'eventuale installazione di barriere verticali impermeabili per direzionare l'acqua e i contaminanti verso la cella reattiva (sistemi "funnel & gate") [12].

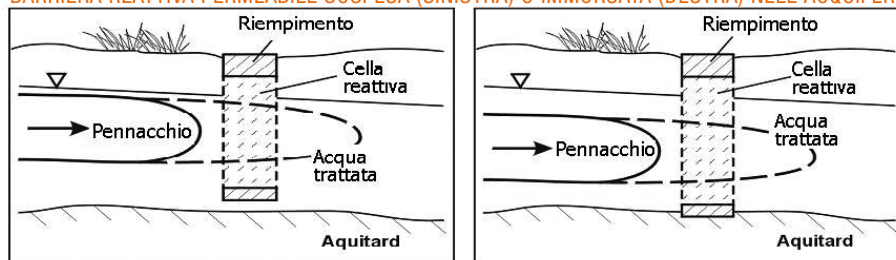
Le prestazioni di una BB dipendono da vari fattori: a) un'ideale configurazione e ubicazione della barriera, tale da catturare integralmente le acque di falda contaminate; b) il raggiungimento di condizioni adeguate per il processo biologico nella zona reattiva (tipo e concentrazione di biomassa adesa, accettori di elettroni e nutrienti); c) adeguato tempo di residenza dei contaminanti nella zona reattiva. La progettazione di una BB deve quindi prevedere una dettagliata caratterizzazione del sito, con particolare attenzione ai parametri geologici ed idrogeologici (livello di falda, spessore dell'acquifero, porosità efficace, conducibilità idraulica, direzione di flusso, gradiente idraulico) e alle caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua di falda (pH, potenziale redox, concentrazioni di ossigeno disciolto, ferro, manganese e solfati, nutrienti, temperatura). Successivamente, vanno eseguite prove a scala di laboratorio, batch ed in colonna, per selezionare una biomassa idonea, individuare un opportuno materiale di riempimento della cella reattiva e ricavare i parametri fondamentali necessari per la successiva fase di modellizzazione (conducibilità idraulica

e dispersività longitudinale del mezzo di riempimento, coefficiente di ritardo dei contaminanti, costanti cinetiche di degradazione). Infine si procede alla simulazione, mediante modellazione numerica 3D con opportuni codici di calcolo numerico, di diversi scenari di BB (in termini di localizzazione, configurazione e dimensioni), al fine di prevedere gli effetti del sistema sul flusso idrico, ottenere un tempo di residenza dei contaminanti nella zona reattiva idoneo per il conseguimento degli obiettivi di risanamento prefissati, nonché individuare l'ubicazione dei punti di fornitura accettori di elettroni [14].

## Un caso di studio

Presso il Politecnico di Milano è stata condotta una sperimentazione di laboratorio orientata alla progettazione di una BB per un caso di studio [15]. Il sito in esame è un'area agricola nel nord d'Italia, dove nel 2005 è avvenuto lo sversamento di benzina da un oleodotto interrato. I primi interventi sull'area sono stati tempestivi e hanno comportato la rimozione della tubazione e del terreno insaturo impattato fino a circa 4 m da piano campagna. Nel successivo anno, i monitoraggi delle acque sotterranee hanno tuttavia evidenziato la presenza di BTEX e MTBE nei piezometri di valle idrogeologico (a circa 45 m dalla sorgente), in concentrazioni dell'ordine di qualche milligrammo/litro, evidenziando la presenza di una sorgente residua in terreno saturo; l'area pertanto è stata oggetto di una estesa caratterizzazione dal punto di vista geologico, idrogeologico e idrogeochimico, orientata alla definizione del modello concettuale del sito e ai

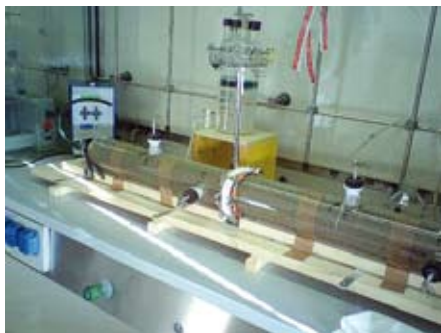
**BARRIERA REATTIVA PERMEABILE SOSPESA (SINISTRA) O IMMORSATA (DESTRA) NELL'ACQUIFERO**



successivi interventi. Lo studio di fattibilità della biobarriera è stato articolato in accordo all'approccio descritto nel precedente paragrafo. La biomassa in grado di degradare BTEX e MTBE è stata selezionata mediante colture di arricchimento inoculate con terreni contaminati da composti aromatici e acque reflue da impianto di trattamento.

Sono state quindi allestite prove di laboratorio batch inoculate e le relative prove di bianco, dalle quali è emerso che: a) BTEX e MTBE sono degradabili dalla biomassa selezionata; la presenza di BTEX concorre tuttavia pesantemente al consumo di ossigeno nel sistema batch, riducendo il tempo nel quale il sistema è in condizioni aerobiche; oltre tale tempo, la degradazione del MTBE si arresta; b) la degradazione avviene per metabolismo diretto; c) i principali prodotti di degradazione del MTBE (tert-butil alcool TBA e tert-butil formiato TBF) sono anch'essi degradati.

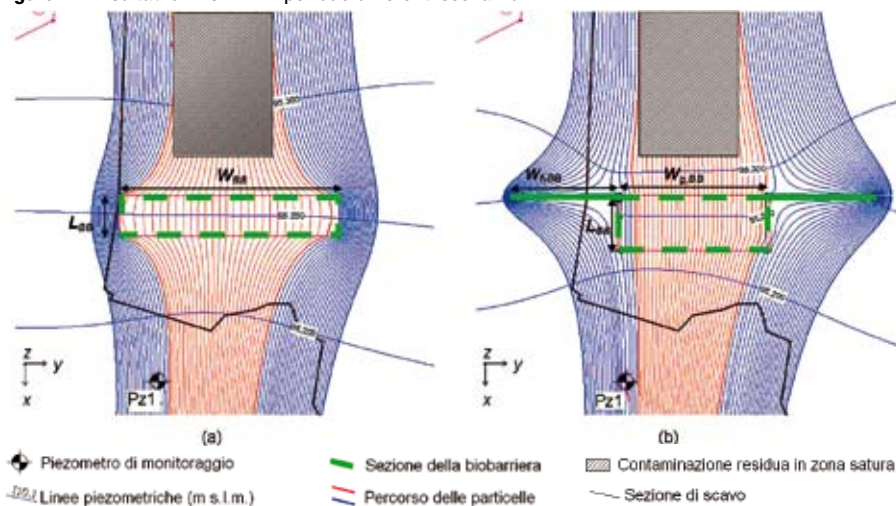
L'apparato sperimentale adottato per le prove in colonna, sia inoculate che di bianco, è mostrato in Fig. 1. Come materiale di supporto per la biomassa nella cella reattiva della BB è stata



**Figura 1** - Apparato sperimentale adottato per le prove in colonna

selezionata sabbia silicea con oltre il 90% di particelle nel range 355-600  $\mu\text{m}$ . Nelle prove inoculate, l'attaccamento della biomassa al supporto è stato ottenuto mediante ricircolo della sospensione microbica. La portata di acqua contaminata alimentata è stata fissata in modo tale da riprodurre un regime idraulico comparabile a quello in sito; nelle prove inoculate, l'acqua è stata preventivamente addizionata di perossido di magnesio, al fine di

**Figura 2** - Risultati di MODPATH per due differenti scenari di BB



garantire condizioni aerobiche lungo tutta la colonna. I risultati sperimentali hanno evidenziato che la costante cinetica di degradazione di primo ordine del MTBE è circa 1,5 volte inferiore a quella di benzene e toluene. Inoltre la dispersività longitudinale del materiale di supporto inoculato risulta di oltre un fattore 2 superiore a quella del materiale non inoculato; al contrario, tra sistema inoculato e non inoculato non vi è differenza significativa nella conducibilità idraulica e nei coefficienti di assorbimento degli inquinanti.

Per la modellazione numerica sono stati utilizzati i codici di calcolo: a) MODFLOW, idoneo a riprodurre il flusso idrico sotterraneo in sito e a valutare la risposta dell'acquifero a differenti configurazioni di BB; b) MT3DMS per simulare i plume di contaminazione in sito di BTEX e MTBE in assenza di BB; c) MODPATH, per valutare la capacità di captazione del flusso idrico da parte di differenti scenari di BB; d) RT3D per valutare la richiesta di ossigeno disciolto nella cella reattiva e l'efficacia di sistemi di fornitura passivi (composti a lento rilascio di ossigeno in pozzi). In Fig. 2 sono mostrati i risultati di MODPATH per due differenti scenari di BB (a: barriera continua; b: funnel & gate); in entrambi i casi, la BB è stata posizionata a 5 m di distanza dalla sorgente residua in terreno saturo in direzione valle flusso, perpendicolarmente alla direzione prevalente di flusso ed immersata nell'aquitard e dimostra di catturare l'acqua contaminata originata dalla sorgente.

Il tempo di residenza dell'acqua nella cella reattiva è per entrambe le configurazioni di 742 d e circa altrettanto per MTBE, tenuto conto del limitato adsorbimento di tale inquinante alla matrice solida. In considerazione delle costanti cinetiche di degradazione ottenute per i vari inquinanti di interesse nelle prove in colonna, il MTBE è il contaminante che vincola la geometria della biobarriera; nel sistema continuo lo spessore della cella reattiva lungo la direzione di falda è  $L_{BB} = 5$  m e la larghezza è  $W_{BB} = 35$  m, mentre nel sistema funnel & gate  $L_{BB} = 7$  m, la larghezza della zona reattiva è  $W_{g, BB} = 20$  m e la larghezza delle zone impermeabili è  $W_{f, BB} = 15$  m. Le concentrazioni di inquinanti in uscita dalle due configurazioni mostrate risultano attenuate di oltre il 99% rispetto ai valori in prossimità della sorgente residua e rientrano ampiamente entro le concentrazioni soglia di contaminazione di cui al D.Lgs. 152/06 al punto di conformità (150 m valle flusso dalla BB). Le simulazioni relative al trasporto di ossigeno nella biobarriera hanno tuttavia evidenziato una migrazione molto limitata dell'ossigeno introdotto mediante composti a lento rilascio in pozzi, in ragione dell'ingente richiesta di ossigeno per la biodegradazione degli inquinanti. Le condizioni aerobiche possono essere verosimilmente mantenute solo adottando una spaziatura molto fitta (0,5 m) dei pozzi di iniezione.

° Politecnico di Milano, Dip. Ingegneria Idraulica, Ambientale, Infrastrutture viarie, Rilevamento - Sez. Ambientale

## Bibliografia

- [1] CIE (2009) Consumi di petrolio per aree geografiche e principali paesi, Coordinamento Interregionale Energia. <http://192.107.73.114/enerstat/Nuove%20web/CONSPETRAREEGEO.htm>.
- [2] EIA (1999) Petroleum: an energy profile, DOE/EIA-054599(99), Energy Information Administration, Washington, DC, July.
- [3] EFOA (2000) MTBE Resource Guide, European Fuel Oxygenates Association, Brussels, BG.
- [4] Squillace P.J., Zogorski J.S.W.G., Wilber W.G.C.V., Price C.V. (1996) Preliminary assessment of occurrence and possible of MTBE in groundwater in the United States 1993–1994, Environ. Sci. Technol., 30, 1721–1730.
- [5] API (2007) Technical Protocol for Evaluating the Natural Attenuation of MTBE, American Petroleum Institute, API Publ. 4761.
- [6] Fiorenza S., Rifai H. (2003) Review of MTBE biodegradation and bioremediation, Bioremediation J., 7, 1-35.
- [7] Legler T., Balsler L., Koester C., Wilson W. (2004) Evaluation and optimization of MTBE biodegradation in aquifers - Final Report, Publication nr. UCRL-TR-202381.
- [8] U.S. Environmental Protection Agency (2004) Technologies for treating MTBE and other fuel oxygenates, Publication nr. EPA 542-R-04-009.
- [9] Committee on the Challenges of Modern Society (1998) NATO/CCMS pilot study – Evaluation of demonstrated and emerging technologies for the treatment of contaminated land and groundwater (Phase III) – Treatment walls and Permeable Reactive Barriers, Publication nr. EPA 542-R-98-003.
- [10] U.S. EPA (2008) MTBE treatment profiles, <http://www.cluin.org/products/mtbe/>.
- [11] Lyew D., Guiot S.R., Fayolle F., Monot F. (2003) Comparison of different means of providing oxygen to a biobarrier to be used for the degradation of MTBE, Proceedings at the Seventh International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, Orlando, FL.
- [12] McGovern T., Guerin T.F., Horner S., Davey B. (2002) Design, construction and operation of a funnel and gate in situ permeable reactive barrier for remediation of petroleum hydrocarbons in groundwater, Water Air Soil Pollut., 136, 11-31.
- [13] Vesela L., Nemecek J., Siglova M., Kubal M. (2006) The biofiltration permeable reactive barrier: practical experience from Synthesia, Int. Biodeterior. Biodegrad., 58, 224–230.
- [14] NAVFAC (2004) A practical approach to the design, monitoring, and optimization of in situ MTBE aerobic biobarriers, Publication nr. TR-2257-ENV, Naval Facilities Engineering Command: Port Hueneme, CA.
- [15] Saponaro S., Negri M., Sezenna E., Bonomo L., Sorlini C. (2009) Groundwater remediation by an in situ biobarrier: a bench scale feasibility test for methyl tert-butyl ether and other gasoline compounds, J. Haz. Mat., in press.
-