

Tecnologie innovative di caratterizzazione e di bonifica delle acque sotterranee

TECNOLOGIE per il CROMO ESAVALENTE

Mastorgio A., Saponaro S., Sezenna E.

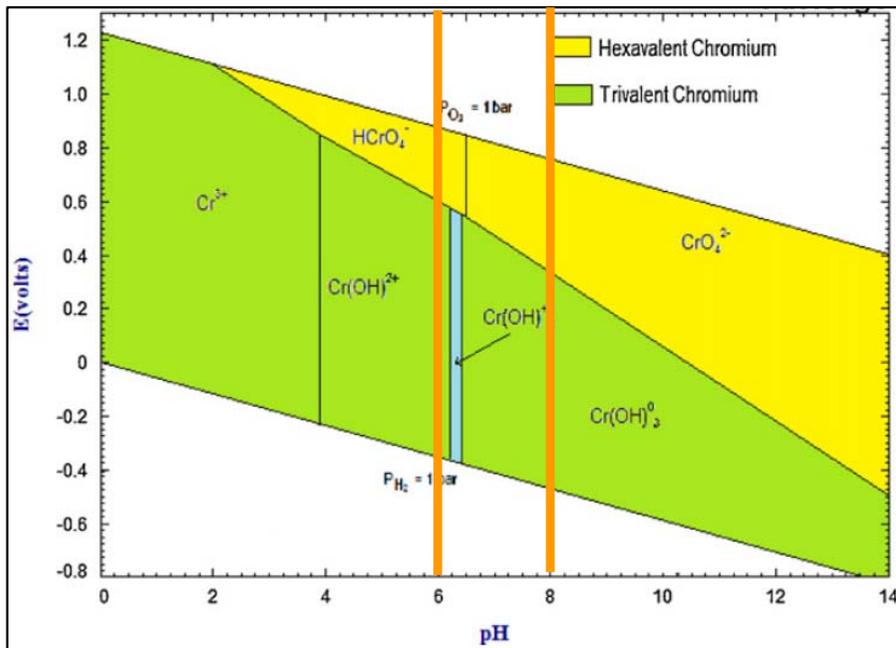
La presenza di metalli in matrici ambientali, in particolare terreni e acque sotterranee, è ormai assai diffusa. Tra questi, il **CROMO ESAVALENTE** è di particolare interesse per la sua **mobilità** e **tossicità**.

In Lombardia, il 25% dei siti gerarchizzati nell'ultimo aggiornamento del Programma Regionale di Bonifica è affetto da contaminazione di **Cr(VI)** in terreno e/o acque sotterranee.

Numerosi Siti di Interesse Nazionale (S.I.N.) presentano concentrazioni rilevanti di **Cr(VI)** (es., "Tito" (PT), "Cogoletto" (GE), "Livorno", ecc.).

D.Lgs. n. 152/06 - Concentrazioni Soglia di Contaminazione per **Cr(VI)**:

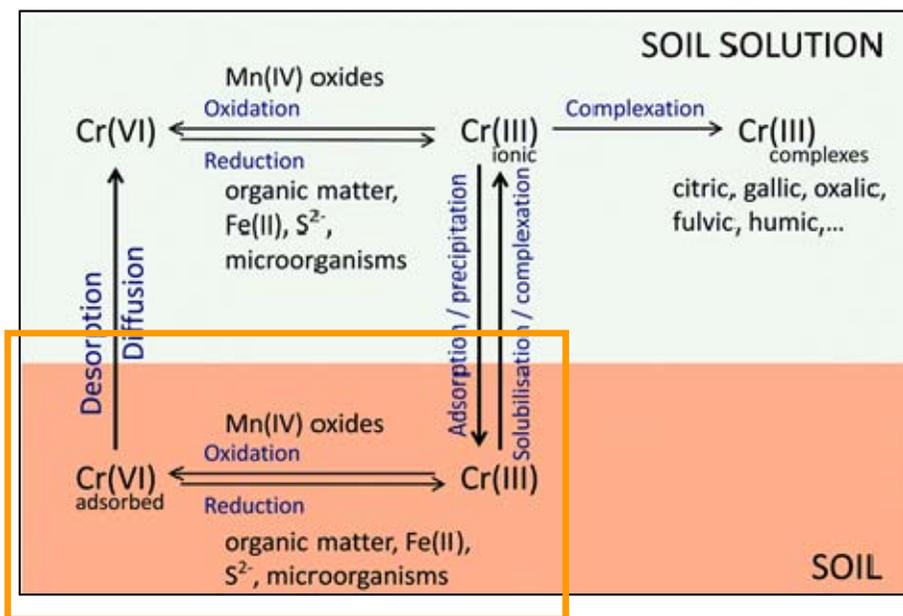
- terreni: **2 mg/kg** (*verde - residenziale*), **15 mg/kg** (*commerciale - industriale*)
- acque sotterranee: **5 µg/l**.



- **Cr(VI)** (HCrO_4^- , CrO_4^{2-}):
solubile e mobile.
- **Cr (III)** (pH 6-9):
poco solubile, forme stabili.

Nei terreni:

- **Cr(VI)** può essere ridotto:
 - per **reazioni chimiche** in ambiente riducente;
 - per **azione biologica indiretta o diretta**;
- **Cr(III)** può essere ossidato: per azione di **ossidi di Mn(IV)**.





Per Cr(VI), i sistemi fino ad oggi più applicati in Italia sono stati:

- P&T di acque di falda (messa in sicurezza);
- rimozione e smaltimento di terreni.

Tecnologie innovative basate principalmente su meccanismi **chimici** e/o **biologici** (**azione anche combinata**) per riduzione a Cr(III).

Matrice	Tecnologia	Meccanismo d'azione
Zona insatura - suolo	Processi chimici	Riduzione
	Bioremediation	Riduzione
	Phytoremediation	Estrazione/Riduzione
Zona insatura - sottosuolo	Soil flushing	Estrazione
	Processi chimici	Riduzione
	Bioremediation	Riduzione
Falda	Processi elettrochimici	Estrazione/Riduzione
	Processi chimici	Riduzione
	Bioremediation	Riduzione



<p>Fe (es. Fe(0), FeSO₄)</p>	<p>Riduzione con Fe(0):</p> $2\text{HCrO}_4^- + 3\text{Fe}^0 + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{HCrO}_4^- + \text{Fe}^0 + 7\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ <p>Riduzione con Fe²⁺ o Fe³⁺ (anche derivanti da Fe(0)):</p> $3\text{Fe}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{Fe}(\text{OH})_3$ $3\text{Fe}^{2+} + \text{HCrO}_4^- + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4[\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}](\text{OH})_3 + 5\text{H}^+$ $(1-x)\text{Fe}^{2+} + x\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OH}_{3(s)} + \text{H}^+$ $(1-x)\text{Fe}^{3+} + x\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}_{(s)} + 3\text{H}^+$
<p>Ditionito di sodio (Na₂S₂O₄)</p>	<p>Produzione di radicali, che riducono Fe³⁺ dei minerali dell'acquifero, e successiva reazione di Fe²⁺ con Cr(VI):</p> $\text{S}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_2^\bullet + \text{SO}_2^\bullet$ $\text{SO}_2^\bullet + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$
<p>Polisolfuri di calcio (CaS₄, CaS₅)</p>	<p>Riduzione per azione diretta:</p> $10\text{H}^+ + 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{CaS}_5 \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 15\text{S} + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
<p>Miscele gassose (H₂S, H₂)</p>	<p>Riduzione per azione diretta:</p> $8\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{S} + 10\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{SO}_4^{2-}$ $2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$



Azione biologica indiretta

Il consumo, da parte dei microrganismi eterotrofi dell'acquifero, di un **substrato organico facilmente biodegradabile** esaurisce i vari accettori di elettroni (ossigeno, nitrati,), generando **condizioni riducenti**.

Es.: melasse, sciroppo di fruttosio, sodio lattato, siero di latte, ecc..

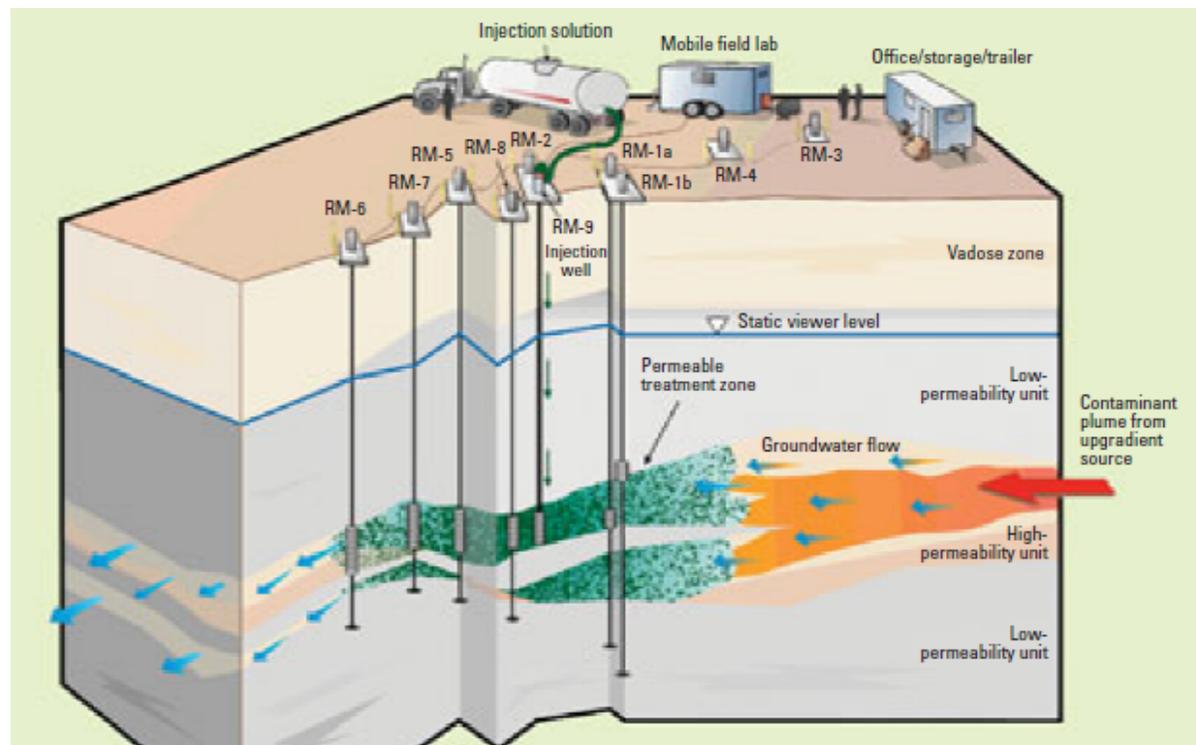
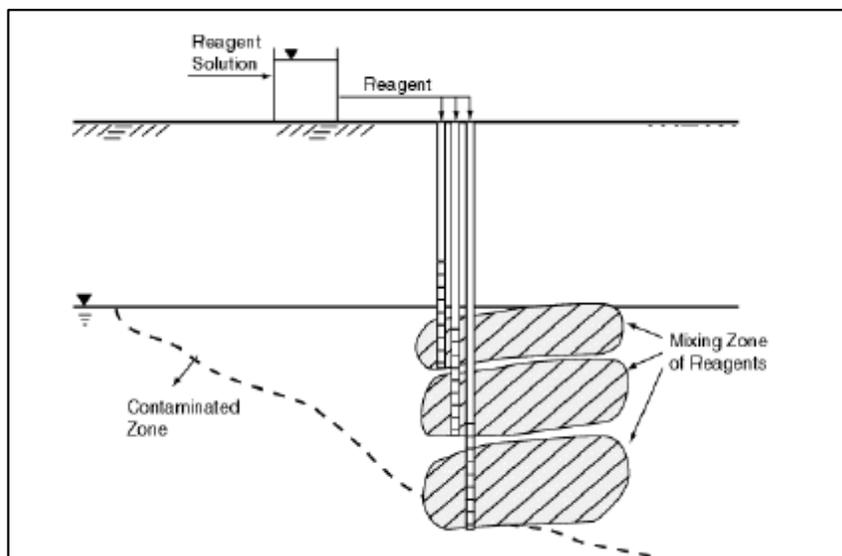
Azione biologica diretta

Alcune specie batteriche sviluppano meccanismi di resistenza e tolleranza in ambienti contaminati → **batteri Cr-riducenti**

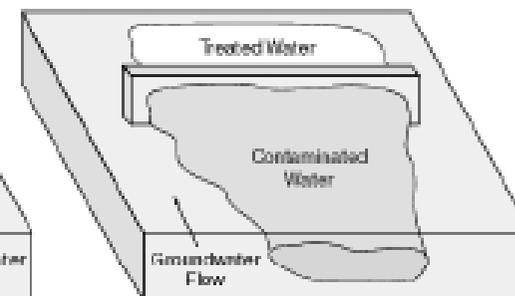
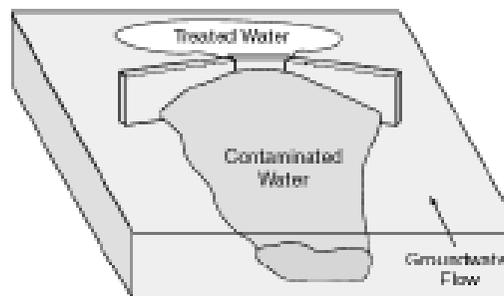
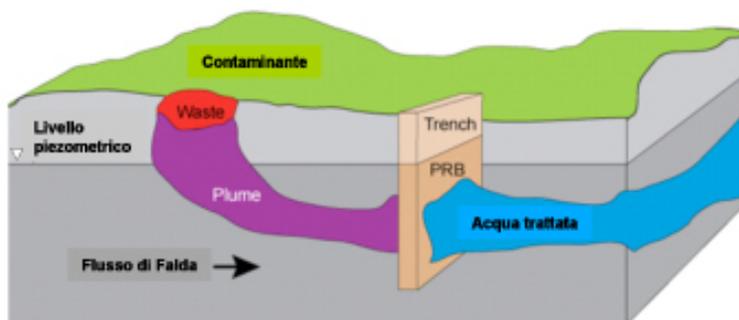
Operano sia in ambiente **aerobico** che **anaerobico**.



Zone reattive in situ



Barriere reattive permeabili (PRB)





Zone reattive	PRB
Trattamento zona sorgente	Confinamento plume e/o sorgenti non ben localizzate
Acquiferi di permeabilità medio-alta e omogenei	Acquiferi a permeabilità medio-bassa
Possibilità di trattamento dell'insaturo	
Difficoltà progettazione (es. dosaggi/n. punti/repliche iniezione)	
Difficoltà a distribuire uniformemente i prodotti iniettati	Riduzione permeabilità e/o efficienza della zona reattiva nel tempo (es. biofouling, coating, ecc.)
Minori problemi di accessibilità nella realizzazione	Ingombri significativi
	Materiale di scavo da smaltire
	Profondità raggiungibili limitate (max. 30 m)
	Elevati costi di installazione, ma bassi consumi di energia



INTERVENTI IN ITALIA - 1



Reattivo	Casi
Ditionito	Spinetta Marengo (AL) <ul style="list-style-type: none">• Terreno insaturo (sabbia ghiaiosa)• Cr(VI): 25-1050 mg/kg• Test pilota (6 mesi)• Cr(VI) post-trattamento: non dichiarato
CaS ₄	Tezze sul Brenta (VI) <ul style="list-style-type: none">• Zona satura (ghiaia sabbiosa) → "cella" di confinamento• Cr(VI): 19 mg/l• Test pilota: 45 d• Cr(VI) post-trattamento: <1 µg/l
H ₂ (4%, in corrente d'azoto)	Tezze sul Brenta (VI) <ul style="list-style-type: none">• Zona satura (ghiaia sabbiosa)• Cr(VI): 19 mg/l• Test pilota (6 mesi)• Cr(VI) post-trattamento: <1 µg/l
	Rho (MI) <ul style="list-style-type: none">• Zona satura (ghiaia, sabbia con ghiaia)• Cr(VI): 25 mg/l• Messa in Sicurezza Operativa• Cr(VI) post-trattamento: 1200 µg/l



INTERVENTI IN ITALIA - 2



POLITECNICO
MILANO 1863
DIPARTIMENTO DI
INGEGNERIA CIVILE E AMBIENTALE

Reattivo	Casi
MRC, 3D-Me	Brescia (BS) <ul style="list-style-type: none">• Zona satura (ghiaia e sabbia debolmente limose)• Cr(VI): 20 mg/l• Intervento full-scale (18 mesi)• Cr(VI) post-trattamento: 160 µg/l
	Gardone Val Trompia (BS) <ul style="list-style-type: none">• Zona satura (litologia molto eterogenea)• Cr(VI): 600 µg/l• Intervento full-scale (2 anni)• Cr(VI) post-trattamento: non raggiunta la CSC al POC
EHC-M	Sito in Veneto <ul style="list-style-type: none">• Zona satura (sabbia fine limosa, falda semi-confinata)• Cr(VI): 200 mg/l• Intervento full-scale (2 settimane)• Cr(VI) post-trattamento: <5 µg/l
Mix nutrienti brevettato	Verdellino (BG) <ul style="list-style-type: none">• Zona satura (ghiaia e sabbia debolmente limose)• Cr(VI): 900 µg/l• Test pilota (40 giorni)• Cr(VI) post-trattamento: <5 µg/l
	<ul style="list-style-type: none">• Zona satura (ghiaia e sabbia debolmente limose)• Cr(VI): 4,5 mg/l• Intervento full-scale (2 anni)• Cr(VI) post-trattamento: 50 µg/l



LINEE GUIDA - 1



Step 1

Ubicazione
contaminazione

Step 2

Scenario di riferimento
(contesto lombardo)

Step 3

Raccolta di parametri sito-specifico
idrogeologici e idrogeochimici

Step 4

Formulazione proposte di intervento



Step 1

Ubicazione contaminazione

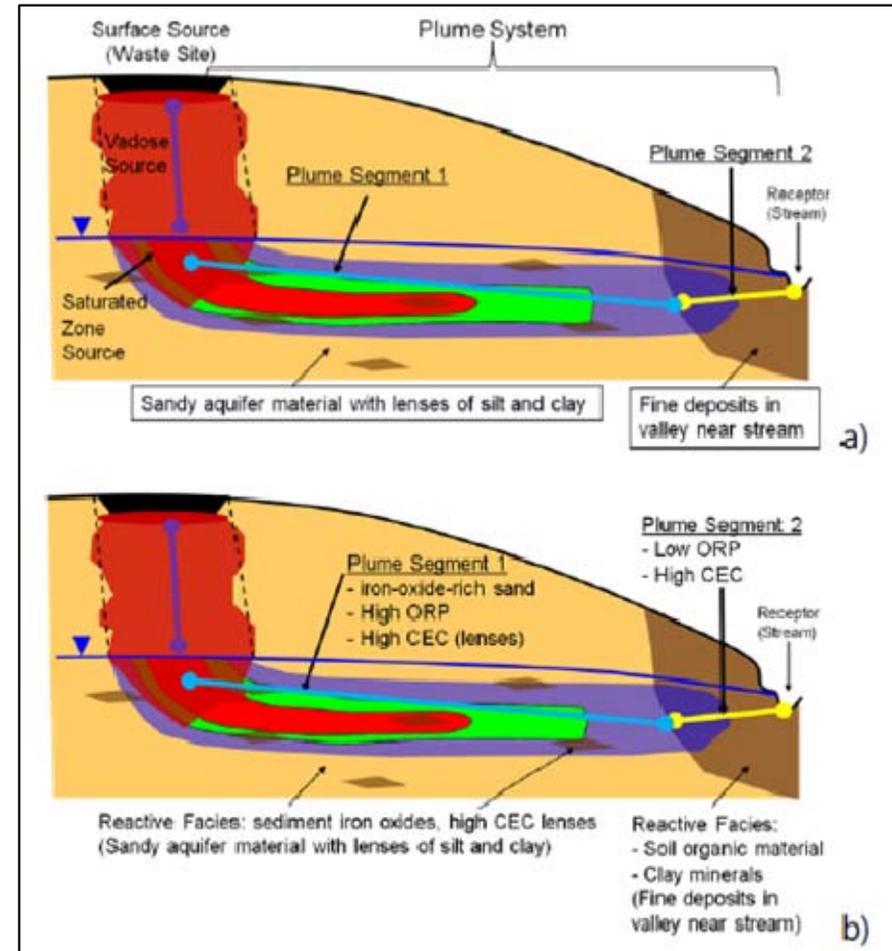
Zona insatura:

- suolo
- sottosuolo

Zona satura:

- sorgente
- pennacchio in migrazione

Suddivisione dell'area contaminata
in porzioni



Step 2

Scenario di riferimento

Contesto lombardo	Scenario	Forma prevalente
Depositi glaciali Depositi fluviali/alluvionali medio/alta pianura Rocce fessurate con alta porosità della matrice	A (alta permeabilità, condizioni ossidanti, Fe e Mn abbondanti)	Cr(VI)
Rocce fessurate con bassa porosità	B (alta permeabilità, condizioni ossidanti, Fe e Mn scarsi)	
Depositi fluviali/alluvionali bassa pianura Depositi fluviali meandriformi del Fiume Po	C (bassa permeabilità, condizioni riducenti, Fe e Mn abbondanti)	Cr(III)
Depositi lacustri	D (bassa permeabilità, condizioni riducenti Fe e Mn scarsi)	



Step 3

Raccolta di parametri sito-specifico idrogeologici e idrogeochimici

- **Permeabilità**
- Percorsi di migrazione preferenziali

- **pH**
- **Potenziale di ossido-riduzione**
- **Concentrazione Cr(VI)**
- Solfuri (acque)
- Capacità di scambio cationico
- Contenuto di sostanza organica
- Ossigeno disciolto ed altri agenti ossidanti

Step 4

Formulazione proposte di intervento

Ipotesi



**Prove lab,
test pilota**



Proposta

Scenario	Conc.	Tecnologie proponibili
A	Alta	Soil flushing Processi chimici Bioremediation (Indiretta)
	Bassa	Phytoremediation Bioremediation (Diretta/Indiretta)
B	Alta	Soil flushing Processi chimici
	Bassa	Phytoremediation Bioremediation (Diretta/Indiretta)
C	Alta	Processi chimici *
	Bassa	Phytoremediation Bioremediation (Diretta) Attenuazione Naturale
D	Alta	Processi chimici * Processi elettrochimici
	Bassa	Phytoremediation Bioremediation (Diretta)

*: in PRB

- Tecniche di intervento più frequentemente applicate in Italia
P&T, scavo e smaltimento
→ **gestione costosa** e **lunga**.
- Tecnologie di intervento innovative:
 - Processi chimici:**
potenzialità assodate, efficienze di riduzione elevate.
 - Processi biologici:**
 - azione indiretta - risultati in generale soddisfacenti
 - azione diretta da approfondire

Fondamentale l'effettuazione di **studi di laboratorio/pilota**

Grazie per l'attenzione