

# Caso di studio per la bonifica delle acque di falda contaminate da BTEX: scelta della migliore tecnologia di bonifica tra pump&treat e biorisanamento con iniezione di ossigeno

## Remediation of BTEX contaminated groundwater: best technology assessment between pump&treat and bioremediation by oxygen injection

D. Baldi & A. Iacobini, S. Di Nauta, V. Pagliarani & M. Puerini

**Riassunto:** La presenza di benzene, toluene, etilbenzene e xilene (BTEX) disciolti nell'acqua di falda e migrati dalla fase libera (LNAPL) in un acquifero freatico di natura alluvionale ha reso necessaria la progettazione delle attività di bonifica ai sensi del D.Lgs 152/06 e s.m.i., da parte del soggetto responsabile.

A tal fine sono state condotte una serie di attività sperimentali per la definizione del modello concettuale del sito in esame e per il dimensionamento della tecnologia di bonifica.

Questa è stata supportata dalla costruzione di un modello matematico alle differenze finite di flusso e trasporto reattivo nel mezzo saturo, attraverso i codici numerici MODFLOW e RT3D.

Le evidenze sperimentali sito specifiche hanno mostrato come i BTEX disciolti in falda siano sottoposti a processi biodegradativi da parte dei batteri naturalmente presenti nell'acquifero, tali da rendere ipotizzabile una significativa stimola-

zione dell'attività batterica indotta dall'iniezione di ossigeno in falda con la conseguente rimozione dei composti aromatici presenti nel mezzo saturo.

Le tecnologie di bonifica valutate sono state il pump&treat (nel seguito P&T) con immissione nell'acquifero dell'acqua di falda emunta e trattata ed il barrieramento reattivo attraverso micro diffusione di ossigeno disciolto in falda (nel seguito OD).

I risultati delle elaborazioni svolte hanno evidenziato un netto vantaggio nei termini del rapporto costi/efficienza con l'applicazione dell'OD che presenta complessivamente un costo pari a circa il 30% rispetto al P&T con immissione, raggiungendo inoltre la rimozione della contaminazione disciolta in falda con tempi inferiori; inoltre il sistema di biorisanamento risulta applicabile anche come tecnologia per la Messa in Sicurezza di Emergenza (nel seguito MISE).

Il sito esaminato si colloca all'interno di un insediamento a carattere industriale ubicato nell'Italia Centrale.

**Parole chiave:** biorisanamento, BTEX, degradazione aerobica, modellazione numerica, pump&treat.

**Keywords:** bioremediation, BTEX, aerobic degradation, numerical modeling, pump&treat.

**Abstract:** *The presence of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) dissolved in the groundwater and migrated from a light non-aqueous phase liquid (LNAPL) source in an alluvial aquifer required a remedial action to be taken by the responsible party as established by the Italian regulation (Legislative Decree 152/06 and subsequent amendments).*

*For such purpose, field investigations were conducted on site in order to define the site conceptual model and to identify the appropriate remediation technology to be applied.*

*The remediation design was developed by means of a flow and reactive transport mathematical model, applied to saturated media, using the numerical codes MODFLOW and RT3D.*

*Groundwater field observations showed evidence of occurring BTEX biodegradation processes by bacteria naturally present in the aquifer. Since such specific bacterial activity would be significantly enhanced by the injection of free oxygen in the aquifer, the performance of traditional pump and treat systems (P&T) was assessed and compared with cost/efficiency of reactive oxygen bio-barrier technology (OD).*

*The results showed a clear advantage in terms of cost/efficiency with the application of the OD.*

*This presents an overall cost of about 30% of the P&T installation and maintenance, and it reaches remedial target in a shorter timeframe.*

*Moreover, the system is also applicable as a bioremediation technology in case of Environmental Emergency Measures (MISE).*

*The site examined is part of an industrial plant located in Central Italy.*

Daniele BALDI 

Studio Associato Earthwork  
Via Laura mantegazza, 38 - 00152 Roma  
Tel:3771469175 - fax:776319036  
daniele.baldi@earthwork.it;

Alessio IACOBINI  
Studio Associato Earthwork

Stefano Di NAUTA  
Petroltecnica S.p.A.  
Via Rovereta, 32 - 47853 Cerasolo di Coriano (RN)  
stefano.dinauta@petroltecnica.it

Virgilio PAGLIARANI  
Petroltecnica S.p.A.  
virgilio.pagliarani@petroltecnica.it

Matteo PUERINI  
Petroltecnica S.p.A.  
matteo.puerini@petroltecnica.it

Ricevuto: 19 aprile 2012 / Accettato: 12 giugno 2012  
Pubblicato online: 30 giugno 2012

© Associazione Acque Sotterranee 2012

## Introduzione

Il presente lavoro vuole essere argomento per una discussione relativa alla possibilità di progettare interventi di disinquinamento delle acque di falda differenti dal comune, e largamente diffuso, P&T.

Nel caso in esame, le tecnologie di bonifica valutate sono state il P&T con immissione nell'acquifero dell'acqua di falda emunta e trattata ed il barrieramento reattivo attraverso micro diffusione di ossigeno disciolto in falda (OD).

Nei corpi idrici le sostanze organiche biodegradabili sono utilizzate dai microrganismi aerobici come fonte di energia; questo processo comporta l'utilizzo dell'ossigeno disciolto (OD) presente nelle acque come accettore di elettroni con conseguente degradazione della sostanza organica (Pardiek et al., 1992; Odenrantz et al., 1996; Borden et al., 1997; Gibson et al., 1998; Wilson et al., 2002).

La tecnologia valutata si basa su un innovativo sistema di microdiffusione di ossigeno gassoso nelle acque di falda (brevetto SIAD, 2006) che utilizza pozzi di iniezione a diretto contatto con le acque di falda, mediante l'impiego di membrane microporose.

A differenza di altri sistemi che prevedono l'iniezione di ossigeno in pozzi localizzati a monte idraulico della contaminazione, il sistema valutato consente l'immissione diretta dell'ossigeno nei pozzi all'interno della piuma di contaminazione, riducendo quindi il tempo affinché si realizzino i benefici della biodegradazione e creando di fatto una bio-barriera alla propagazione dell'inquinamento delle acque di falda.

La tecnologia del P&T viene utilizzata in Italia come principale misura di MISE e di bonifica delle acque di falda e consiste principalmente nell'emungimento e successivo trattamento delle acque sotterranee contaminate.

È una soluzione tecnica che tramite pozzi di emungimento, opportunamente localizzati e completati in base all'andamento della falda e dell'inquinante, permette di creare una depressione del livello piezometrico al fine di catturare il fronte di contaminazione presente in soluzione nell'acquifero (EPA, 1996).

Nei capitoli seguenti sono descritti il modello concettuale sito specifico e le relative attività di elaborazione, unitamente alla fase di calcolo per il dimensionamento dei sistemi di bonifica.

Il sito esaminato si colloca all'interno di un insediamento a carattere industriale ubicato nell'Italia Centrale.

## Materiali e Metodi

### MODELLO CONCETTUALE IDROGEOLOGICO

L'area di studio si trova all'interno di un deposito principalmente sabbioso-limoso di natura alluvionale, sede di una falda freatica, delimitata alla base da un livello argilloso-limoso (spessore medio pari a 0,5 metri) che ha funzione di acquicludde rispetto i sottostanti livelli travertinosi dove ha sede una importante falda acquifera a carattere esteso, con comportamento artesiano. La porzione del mezzo saturo oggetto del

presente studio è rappresentato dalla falda superficiale a carattere freatico presente all'interno dei livelli sabbioso-limosi.

La distinzione delle due falde (freatica e confinata), oltre ad essere evidente dal punto di vista stratigrafico, trova riscontro in relazione ai differenti livelli piezometrici (ordine di diversi metri) rilevati nei piezometri superficiali rispetto ai profondi; inoltre i contaminanti presenti nelle acque sotterranee più superficiali non sono mai stati rilevati in quelle profonde.

Le indagini di caratterizzazione svolte hanno evidenziato una continuità stratigrafica del setto impermeabile di separazione degli acquiferi, e non si può escludere che all'interno dell'area di studio lo spessore del livello impermeabile non sia anche maggiore di 0,5 metri.

Per la ricostruzione del modello idrogeologico concettuale, sono state svolte le seguenti attività:

- analisi delle stratigrafie disponibili;
- misura ed elaborazione della piezometria;
- esecuzione di una prova a gradini e di una prova a portata costante nel pozzo PW04.

Per la ricostruzione del campo di moto nella falda superficiale è stata svolta una campagna di misura dei livelli freaticometrici in tutti i piezometri presenti all'interno dell'area di studio (Fig.1).

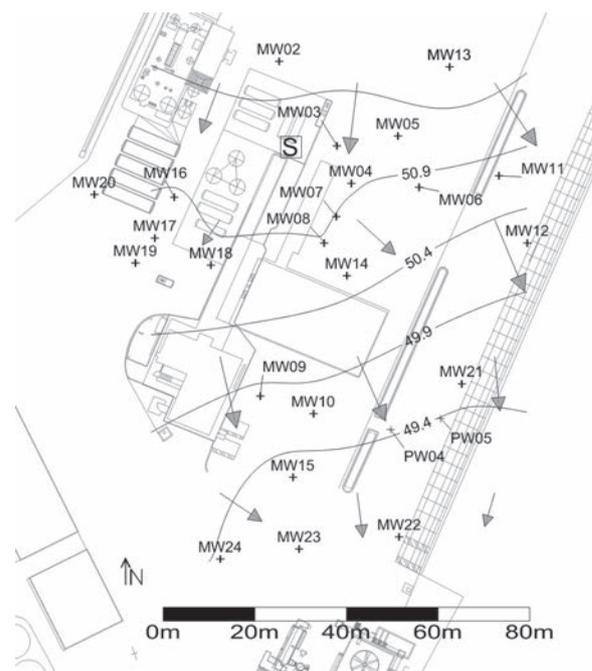


Fig. 1 - Piezometria sperimentale, quote assolute in m slm; il rettangolo con la lettera S rappresenta l'area sorgente della contaminazione.

Fig. 1 - Monitored groundwater levels (m asl); the rectangle with the letter S represents the source of contamination.

La soggiacenza della falda superficiale è risultata mediamente variabile tra i 3.5 m ed i 4.0 m da b.p. (51.8 ÷ 49.0 m slm).

La piezometria presenta una direzione di deflusso principale orientata N-S; il gradiente idraulico medio è pari a circa il 2.5% e presenta una drastica diminuzione in due aree, la prima a nord (MW08-18), la seconda a sud (MW22-23).

Considerando assenti locali infiltrazioni zenitali di acqua, quali ad esempio perdite dalle linee fognarie ecc., e trascurabile l'influenza della sottostante falda confinata nei depositi travertinosi, si è ipotizzato che l'abbassamento del gradiente idraulico sia derivante da un aumento della conducibilità idraulica determinato dalla presenza di livelli a granulometria sabbioso-ghiaiosa; tale ipotesi ha trovato in parte conferma nell'analisi delle stratigrafie disponibili e nella ricostruzione storica degli interventi relativi alla movimentazione dei terreni nell'area dello Stabilimento: le aree a minor gradiente sono in corrispondenza di naturali avvallamenti della originaria morfologia, successivamente riempiti con materiale di riporto a granulometria sabbioso-ghiaiosa durante le attività di spianamento della superficie topografica.

La prova a gradini, condotta preliminarmente a quella con portata costante, è stata interpretata mediante la soluzione analitica di Bierschenk (1964) ed ha evidenziato una bassissima efficienza idraulica del pozzo testato con valori compresi tra 11.14 % ( $Q=0.9 \text{ m}^3/\text{h}$ ) e 27.34 % ( $Q=0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ ).

Seguendo un approccio cautelativo, i risultati della prova a gradini, nei termini dell'efficienza idraulica e della massima portata estraibile dal pozzo, sono stati utilizzati come riferimento per la progettazione dei pozzi di barrieramento idraulico.

Al fine di definire i parametri idraulici dell'acquifero, nei termini della conducibilità idraulica, della trasmissività e del coefficiente di immagazzinamento, è stata svolta, a valle della prova a gradini, una prova a portata costante interpretata con una soluzione analitica in regime transitorio per acquiferi liberi (Neuman, 1975).

Per eliminare l'influenza dell'andamento generale dei carichi idraulici (fondo naturale) non dipendenti direttamente dall'emungimento dal pozzo di prova, dai livelli misurati è stato rimosso l'andamento di fondo della falda, calcolato in corrispondenza del piezometro MW13 (Fig. 1), che può essere considerato rappresentativo del solo andamento di fondo naturale.

I risultati sono coerenti con la tipologia sabbioso-limosa del materiale costituente la falda superficiale nella porzione di acquifero sottoposta alla prova idraulica:

- $k_b$  (conducibilità idraulica orizzontale)= 1.30 m/giorno;
- $S$  (coefficiente di immagazzinamento)= 7.20 E-3;
- $\beta$  (curva intermedia per la rappresentazione del drenaggio ritardato)= 1;
- $k_d$  (grado di anisotropia)= 5.76;
- $k_v$  (conducibilità idraulica verticale)= 0.22 m/giorno.

## STATO QUALITATIVO DELL'ACQUA DI FALDA

La determinazione delle caratteristiche chimico fisiche ( $T^\circ$ , pH, Conducibilità elettrica, RedOx e OD) dell'acqua di falda,

unitamente all'analisi dei principali indici legati all'attività di biodegradazione (Ferro, Manganese, Nitrati, Solfati, Metano), ha permesso di definire un modello concettuale di propagazione della contaminazione (BTEX) nel quale i processi di biodegradazione sembrerebbero svolgere un ruolo attivo.

Tutti i piezometri non contaminati da BTEX presentano mediamente dei livelli di OD pari a 2 mg/l, viceversa in tutti i punti dove è stata rilevata la presenza di BTEX sono presenti condizioni anaerobiche con concentrazioni anomale di ferro e manganese e assenza di nitrati.

La concentrazione massima di BTEX, pari a circa 10 mg/l, è stata rilevata nel primo livello del piezometro cluster installato nell'area dello spill (individuata nella Fig. 2 con il riquadro con la "S").

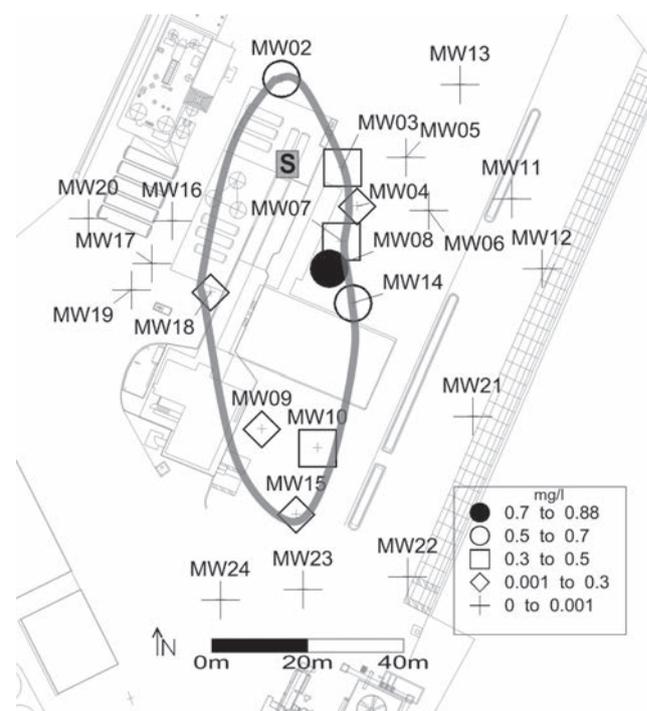


Fig. 2 - Ricostruzione schematica della piuma di contaminazione; l'area dove è avvenuto lo spill (rettangolo con la lettera "S") presenta una concentrazione di BTEX nell'acqua di falda pari a circa 10 mg/l e presenza di metano.

Fig. 2 - BTEX plume, GW concentration in the spill (S rectangle) area is approximately 10 mg/L and has revealed the presence of methane.

## PARAMETRI PER LO STUDIO DELL'ATTENUAZIONE NATURALE DEI BTEX ATTRAVERSO L'INIEZIONE DI OSSIGENO IN FALDA (OD)

Per la corretta implementazione modellistica del sistema di bonifica tramite OD è stato necessario stimare i valori delle seguenti variabili:

- raggio di influenza dell'area di ossidazione;
- concentrazione media dell'OD nell'area di influenza.

In assenza di test pilota sito specifici sono stati valutati i dati derivanti da altre sperimentazioni svolte dagli autori in

contesti analoghi rispetto al sito in oggetto, nei termini delle caratteristiche idrogeologiche e della qualità delle acque di falda (concentrazioni dei BTEX e caratteristiche chimico fisiche).

In base ai risultati sperimentali presi come riferimento si evince come l'iniezione di ossigeno possa consentire la crescita esponenziale delle specie batteriche atte alla degradazione per via aerobica dei contaminanti presenti; nella fattispecie, il protrarsi delle condizioni aerobiche porta allo sviluppo di ceppi batterici strettamente aerobici a sfavore di quelli anaerobici.

I valori delle variabili di interesse sono i seguenti:

- raggio di influenza: 8 metri;
- concentrazione media dell'OD nell'area di influenza: 9 mg/L.

A livello cautelativo nella fase di calcolo modellistica sono stati assegnati valori con un coefficiente di sicurezza del 50%, quindi è stato considerato un raggio di influenza pari a 4 metri ed una concentrazione media di OD nell'area di influenza pari a 4.5 mg/L.

## IMPLEMENTAZIONE MODELLISTICA

I calcoli modellistici sono stati effettuati mediante l'utilizzo di codici numerici alle differenze finite per la ricostruzione e simulazione del campo di moto della falda e per il calcolo della componente advettiva-dispersiva e reattiva del trasporto nel mezzo saturo.

Il modello di flusso implementato riproduce l'assetto idrodinamico nelle tre dimensioni spaziali (x,y,z), in condizioni stazionarie, su tutta l'area interessata, utilizzando per la sua calibrazione la piezometria misurata in condizioni di equilibrio (Fig.1) ed i risultati della prova di emungimento a portata costante.

L'implementazione del modello di trasporto è stata svolta attraverso i dati analitici disponibili per la rete piezometrica interna allo Stabilimento e rispetto ai dati dedotti in contesti analoghi al Sito in oggetto.

Come codice di calcolo per il flusso nel mezzo saturo si è utilizzato il codice numerico alle differenze finite MODFLOW-2000 (Harbaugh, et al., 2000), che utilizza il metodo numerico delle differenze finite per la risoluzione delle equazioni generali di flusso, mentre per la risoluzione delle equazioni generali di trasporto si è utilizzato il codice numerico RT3Dv1.1 (Clement, 1997) che ha permesso di simulare la degradazione aerobica dei BTEX ed il loro adsorbimento.

## DOMINIO DI CALCOLO

Il dominio di calcolo ha dimensioni orizzontali pari a 280x280 metri con passo modulare compreso tra 4 e 8 metri in modo tale da conciliare una sufficiente velocità di calcolo con un buon dettaglio dei risultati nelle aree di interesse.

Per minimizzare il fenomeno della dispersione numerica, il dominio di calcolo presenta l'asse NW-SE orientato parallelamente alla direzione di deflusso principale della falda.

Il dominio verticale, che presenta uno spessore medio di 10 metri, è stato discretizzato in 7 livelli in modo tale da simulare correttamente il trasporto nel mezzo saturo.

Il livello di base corrisponde al contatto tra i depositi permeabili della falda superficiale ed il livello impermeabile di separazione con la falda in pressione nei travertini.

## MODELLO DI FLUSSO

Facendo riferimento al modello concettuale idrogeologico, per il quale nell'area di interesse non sono presenti limiti idrogeologici naturali, sono state impostate delle condizioni al contorno coerenti con la piezometria di riferimento nei termini del gradiente, della direzione di deflusso e dei carichi idraulici.

La disposizione delle condizioni al contorno è tale da consentire che la risposta simulata del sistema agli stress, in condizioni stazionarie, non venga influenzata dalle condizioni artificiali al contorno imposte al sistema stesso.

Complessivamente sono state assegnate le seguenti condizioni al contorno:

**Condizioni del I tipo (carico costante)** lungo il lato nord e sud del dominio di calcolo, con i seguenti carichi idraulici: carico idraulico di monte: 53.5 m slm; carico idraulico di valle: 46.5 m slm.

**Condizioni del II tipo (flusso imposto nullo)** lungo i bordi laterali (lato est ed ovest) del dominio che sono orientati parallelamente alla direzione di deflusso misurata.

Il modello numerico di flusso è stato calibrato utilizzando un codice di inversione per la risoluzione delle equazioni di flusso, nello specifico il codice numerico PEST (Doherty, 1998), che ha permesso di calcolare la regionalizzazione della variabile di interesse (conducibilità idraulica k).

I valori della conducibilità idraulica sono stati modificati tenendo in considerazione la finestra di variazione dei dati sperimentali, di fatto vincolando il calcolo ad un range di valori della k compreso entro quello atteso per il materiale costituente la falda (limi-sabbiosi; sabbie-ghiaie) e considerando il valore calcolato con la prova di emungimento nel pozzo PW04.

In accordo con quanto riportato nella letteratura idrogeologica, il variogramma sperimentale della k è stato calcolato assegnando una distribuzione logaritmica del dato (Hoeksema & Kitanidis, 1985).

I grafici e figure seguenti (Fig. 3, 4, 5) mostrano i risultati del processo di calibrazione nei termini delle differenze tra valori misurati e calcolati dei carichi idraulici, della regionalizzazione della conducibilità idraulica e della piezometria di calibrazione simulata.

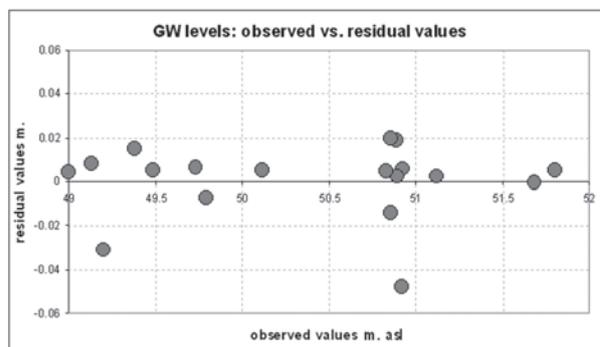
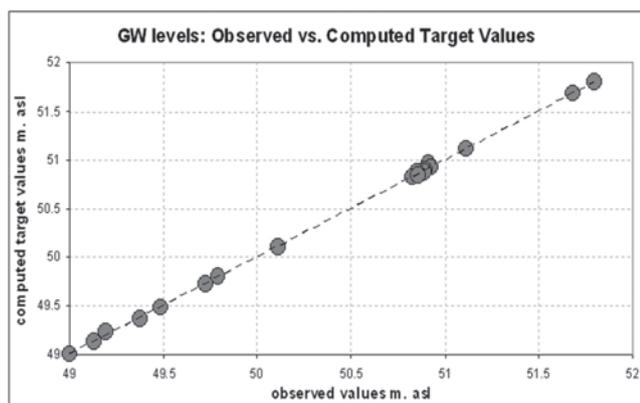


Fig. 3 - Valori dei carichi idraulici misurati vs. calcolati (m slm.); valori dei carichi idraulici misurati vs. residuali; valori indici statistici di calibrazione in regime stazionario del modello di flusso.

Fig. 3 - Observed GW levels vs. computed target values (m.asl); observed GW levels vs computed residual values; flow model calibration statistics.

Number of Observation	18	Abs. Res. Mean	0.025 m
Max Residual	0.054 m	RMS Error	0.035 m
Min. Residual	-0.089 m	Res. Std. Dev.	0.034 m
Residual Mean	-0.008 m	Scaled RMS	0.013

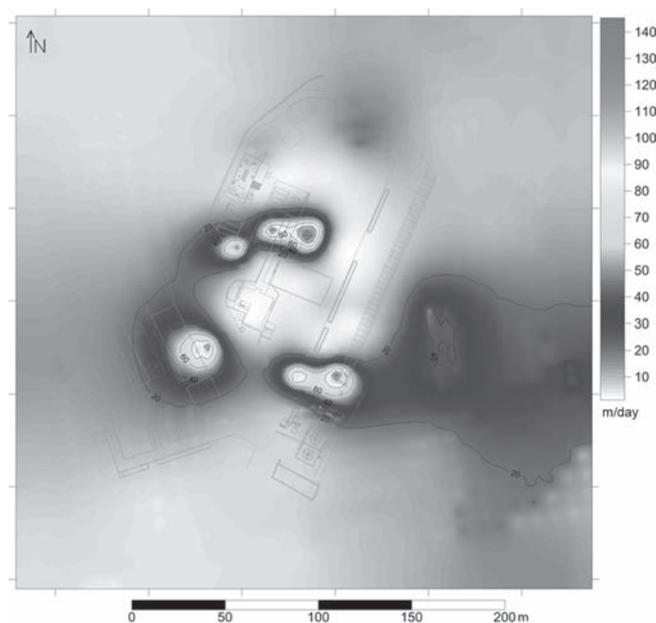


Fig. 4 - Conducibilità idraulica orizzontale ( $k_x$ ) derivante dalla calibrazione (m/giorno).

Fig. 4 - Calibrated horizontal hydraulic conductivity ( $k_x$ , m/day).

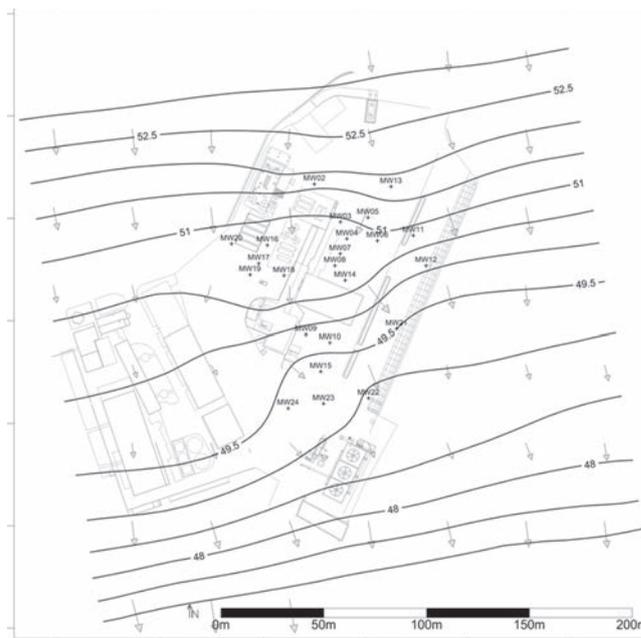


Fig. 5 - Piezometria calcolata al termine della calibrazione del modello in stato stazionario (m slm ).

Fig. 5 - Simulated water table elevation (m asl) for the calibrated steady-state model.

## MODELLO DI TRASPORTO

Il modello concettuale di propagazione della contaminazione in falda, definito sulla base delle risultanze sperimentali e delle testimonianze del personale di Stabilimento, prevede quanto segue:

- nell'area di interesse la contaminazione da BTEX deriva da un'unica sorgente (spill in corrispondenza di uno dei parchi serbatoi);

- sulla base dei risultati del campionamento dei gas interstiziali nell'area sorgente (Soil Gas Survey), è stata stimata la dimensione della sorgente secondaria all'interno della falda, pari a circa 4x4 metri;
- le risultanze analitiche disponibili rappresentano la piuma dopo circa 180 giorni di trasporto nel mezzo saturo;

- sono evidenti i processi di biodegradazione dei BTEX ad opera di batteri aerobici ed anaerobici;
- il valore di fondo dell' OD è pari a circa 2 mg/L.

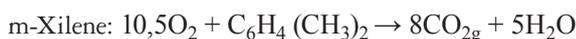
L'implementazione del modello numerico, secondo un approccio cautelativo, ha considerato come reazione di biodegradazione la sola componente aerobica.

Il valore della concentrazione iniziale dell'OD è stata posta pari a 2 mg/l coerentemente con le risultanze sperimentali.

Complessivamente sono state assegnate le seguenti condizioni al contorno: (i) condizione del I tipo (concentrazione costante) lungo il lato nord del dominio di calcolo per simulare la concentrazione di fondo dell'OD, con valore pari a 2 mg/l; (ii) condizione del I tipo (concentrazione costante) in corrispondenza dello spill coerentemente con le concentrazioni misurate nel piezometro cluster; il valore assegnato (concentrazione di BTEX) ad una cella di 4x4 metri, per uno spessore di circa 5 metri (coerente con lo sviluppo del primo livello cluster), è pari a 10 mg/l.

La disposizione delle condizioni al contorno è tale che la risposta simulata del sistema agli stress non viene influenzata dalle condizioni artificiali al contorno imposte al sistema stesso.

Per la simulazione delle reazioni di biodegradazione dei composti aromatici per via aerobica è stato utilizzato un rapporto di massa pari a 3.14 desunto dalla letteratura scientifica (Wiedemeier et al., 1995); di seguito si riportano le reazioni di degradazione dei BTEX per via aerobica:



E' stata considerata una cinetica di reazione istantanea; tale approssimazione è applicabile in considerazione della bassa velocità di deflusso della falda rispetto al tempo di reazione.

Per il calcolo del coefficiente di ritardo  $R$ , a livello conservativo, si è fatto riferimento al solo benzene che ha il minore coefficiente di ripartizione ( $K_{oc}$ ) rispetto la frazione organica ( $f_{oc}$ ); i valori della frazione organica, della densità ( $\rho$ ) e della porosità efficace ( $n_e$ ) derivano da misure e prove in laboratorio svolte su campioni prelevati dai livelli saturi dell'acquifero.

Essendo le concentrazioni di BTEX rilevate inferiori rispetto ai limiti di solubilità delle sostanze in oggetto, si è applicata una isoterma lineare.

In sintesi i valori dei parametri utilizzati per il calcolo del ritardo sono :

- $K_{oc} = 79 \text{ l/kg}$
- $f_{oc} = 0.007$
- $\rho = 1620 \text{ kg/m}^3$
- $n_e = 0.15$

Sulla base di quanto esposto si è proceduto alla simulazione delle piuma di contaminazione rilevata, calibrando il modello rispetto il valore della *dispersività* ( $\alpha$ ) nelle tre componenti spaziali (longitudinale, trasversale e verticale).

Il parametro della diffusione è stato considerato nullo in relazione alla velocità media della falda in oggetto.

La Fig. 6 mostra i risultati del processo di calibrazione nei termini delle differenze tra valori misurati e calcolati relativamente alle concentrazioni di BTEX.

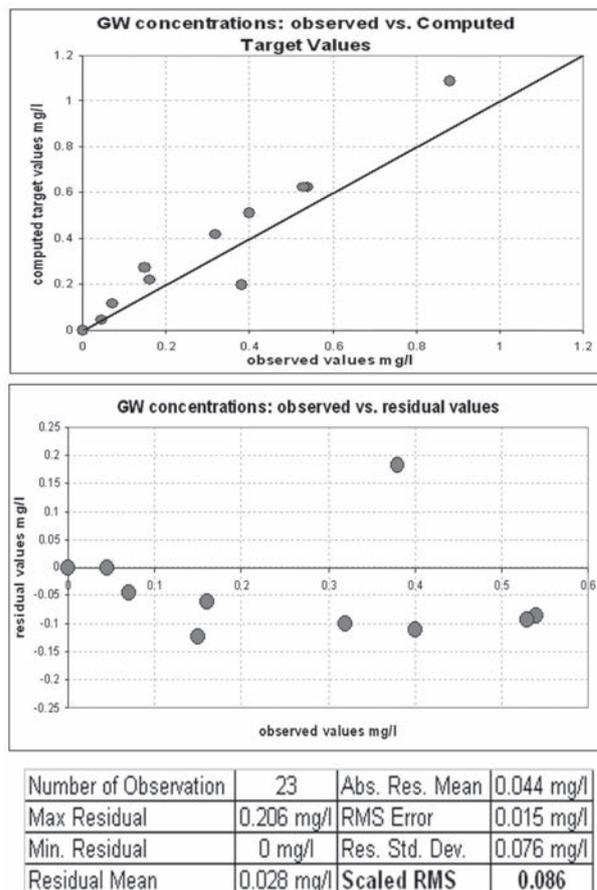


Fig. 6 - Valori delle concentrazioni (mg/L) dei BTEX misurate vs. calcolate; valori delle concentrazioni misurate vs. residuali; valori indici statistici di calibrazione del modello di trasporto.

Fig. 6 - Observed GW BTEX concentrations (mg/L) vs. computed target values; observed GW concentrations vs. computed residual values; transport model target statistics.

Il valore di dispersività longitudinale ( $\alpha_L$ ) risultante dal processo di calibrazione è pari a 12 metri, i rapporti tra la componente longitudinale e rispettivamente, la trasversale e verticale, sono pari a 0.1 e 0.01.

Tali valori sono coerenti con quelli riportati nella letteratura scientifica (Walton, 1988).

I risultati della calibrazione mostrano una discreta correlazione tra dati sperimentali e calcolati, tuttavia si evidenzia in modo sistematico una concentrazione maggiore rispetto alle misure sperimentali.

La differenza tra le concentrazioni calcolate e misurate può essere messa in relazione ai meccanismi di biodegradazione per via anaerobica presenti all'interno della piuma di contaminazione che non sono stati presi in considerazione nell'implementazione modellistica; in tal senso, secondo un

approccio cautelativo, per la simulazione degli scenari di bonifica attraverso iniezione di OD, si è preferito mantenere una impostazione di calcolo che non tenga conto dei meccanismi biodegradativi in ambiente anaerobico.

La Fig. 7 mostra la piuma di BTEX calcolata per il primo livello, ovvero quello che presenta le concentrazioni maggiori

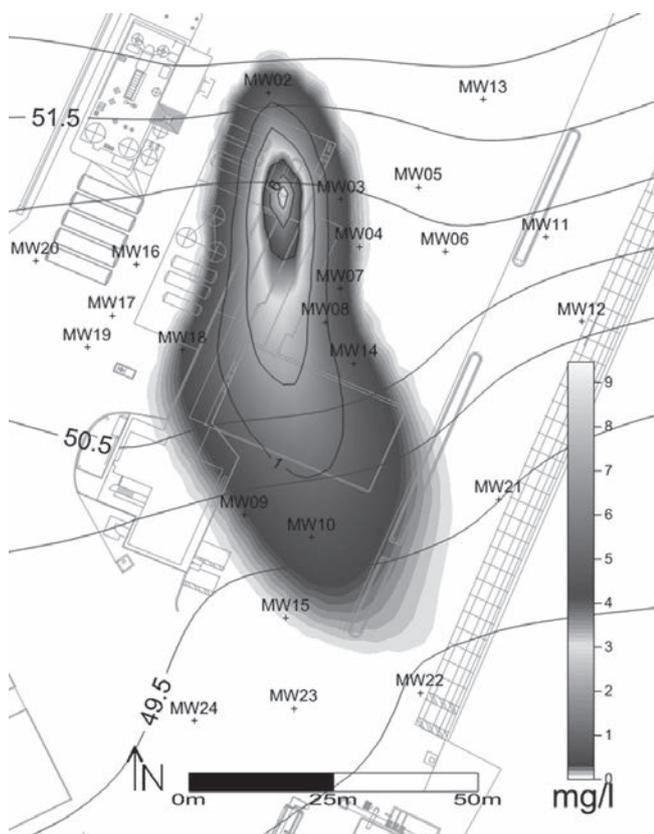


Fig. 7 - Piuma di contaminazione calcolata (1° livello), valori in mg/L (tempo 180 giorni); piezometria calcolata (m slm).

Fig. 7 - Upper layer simulated BTEX plume (mg/L); simulated water table elevation (m asl) for the calibrated steady-state model.

### ANALISI DI SENSITIVITA'

Per la valutare il grado di relazione tra i parametri modellizzati e la risposta del modello nei termini della massa di BTEX, è stata svolta un'analisi di sensitività per i seguenti parametri:

- Conducibilità idraulica  $k$ ;
- Dispersività  $\alpha$ ;
- Coefficiente di ritardo  $R$ ;
- Porosità efficace  $n_e$ ;
- Concentrazione iniziale OD.

Per il calcolo del coefficiente di sensitività è stata utilizzata la seguente formula (Zheng, 1990; Zheng & Bennet, 1995):

$$X_k = \frac{\partial y / y}{\partial a_k / a_k} = \frac{[y(a_k + \Delta a_k) - y(a_k)] / y(a_k)}{\Delta a_k / a_k}$$

Dove  $X_k$  è il coefficiente di sensitività della variabile dipendente  $y$ , rispetto il parametro  $K_{Tb}$ , mentre  $y(a_k)$  e  $y(a_k + \Delta a_k)$  sono rispettivamente i valori della variabile dipendente ottenuti per il "modello di riferimento" e per il "modello perturbato".

In questo studio, il modello calibrato è stato utilizzato come "modello di riferimento", mentre i parametri di interesse sono stati perturbati del  $\pm 10\%$  rispetto al loro valore di riferimento.

I risultati dell'analisi di sensitività mostrano (Fig. 8 e 9) come il modello, nei termini della la massa totale di BTEX, sia maggiormente sensibile alla variazione dei parametri della conducibilità idraulica e della dispersività; viceversa mostra una scarsa sensibilità per gli altri parametri analizzati, tale da poterli considerare ininfluenti ai fini del presente studio.

I parametri per i quali il modello è risultato più sensibile necessitano di una ulteriore verifica con dati sperimentali, soprattutto nel caso della dispersività il cui valore di riferimento deriva unicamente dal processo di calibrazione e non è stato verificato sperimentalmente.

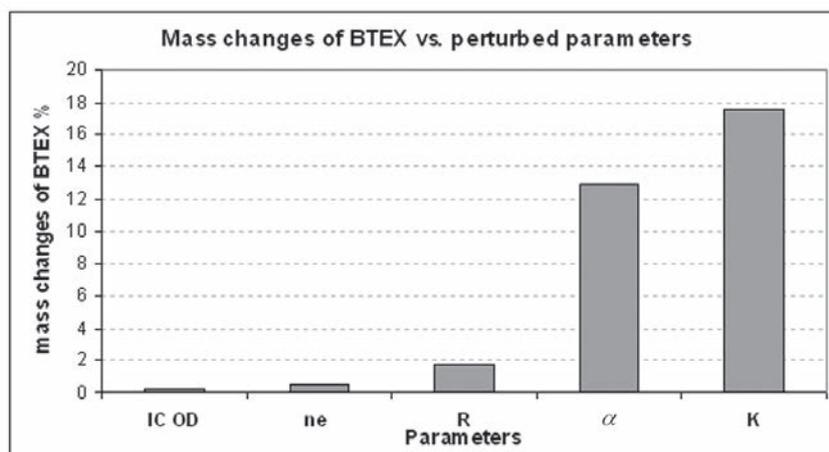


Fig. 8 - Variazione della massa di BTEX calcolata rispetto il range di variazione dei parametri perturbati (IC DO concentrazione iniziale dell'OD;  $n_e$  porosità efficace; R coefficiente di ritardo;  $\alpha$  dispersività;  $k$  conducibilità idraulica).

Fig. 8 - BTEX mass changes due to perturbed parameters (IC OD dissolved oxygen initial concentration;  $n_e$  effective porosity; R retardation factor;  $\alpha$  dispersivity;  $k$  hydraulic conductivity).

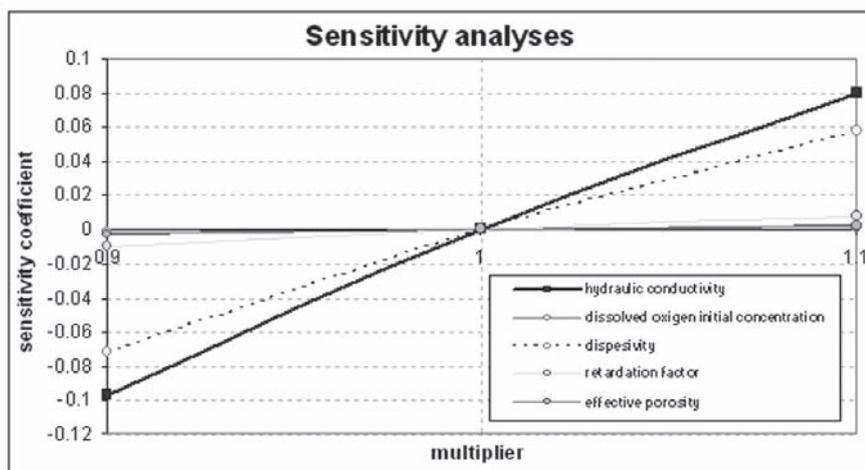


Fig. 9 - Coefficienti di sensitività calcolati rispetto la massa totale di BTEX.

*Fig. 9 -Results of parameter sensitivity analyses for total BTEX mass.*

## RISULTATI SIMULAZIONI

Sono stati sviluppati tre scenari, due di bonifica ed uno di MISE (Messa in Sicurezza di Emergenza), nello specifico:

- **Scenario 1:** prevede la bonifica attraverso un barrieramento idraulico di pozzi di estrazione-immissione;
- **Scenario 2:** prevede la bonifica attraverso una barriera di iniezione dell'OD;
- **Scenario 3:** simula la MISE attraverso la barriera di iniezione dell'OD.

Per gli scenari di bonifica è stata considerata la rimozione totale della sorgente di contaminazione ed è stato calcolato il tempo di rimozione totale della massa di BTEX contenuta nella falda, corrispondente a quella calcolata nella calibrazione del modello di trasporto.

### Scenario 1

È stato sviluppato uno scenario di barrieramento idraulico vincolato alla cattura del fronte contaminato della falda superficiale e alle presunte massime portate di estrazione-immissione, definite sulla base delle prove di emungimento svolte (prova a gradini e prova a portata costante sul PW04).

Il posizionamento dei pozzi barriera, compatibilmente con la presenza di impianti e fabbricati all'interno dello Stabilimento, è stato fatto in modo tale da ottimizzare l'efficienza del sistema, sia rispetto alla rimozione della contaminazione, sia per quanto riguarda la minimizzazione dei tempi di bonifica.

All'acqua di falda trattata ed iniettata nei pozzi di iniezione è stata associata a livello cautelativo una concentrazione di OD pari a 2 mg/L.

L'assetto della barriera è composto da 6 pozzi di estrazione e 3 di iniezione con le seguenti portate (valori in m<sup>3</sup>/giorno):

(i) pozzo di estrazione (PW): -24; (ii) pozzo di iniezione (IW): +48; portata totale estratta/immessa: 144.

La barriera idraulica è in grado di garantire la completa rimozione della contaminazione da BTEX presente nelle acque di falda, annullando di fatto la propagazione della piuma di contaminazione verso i settori di valle idraulica (Fig. 10).

In assenza di sorgenti attive, la barriera idraulica necessita di circa 11 mesi per la rimozione della contaminazione dalla falda per un totale di acqua estratta e trattata pari a circa 46.000 m<sup>3</sup>.

### Scenario 2

Il secondo scenario è stato sviluppato considerando 9 pozzi di immissione dell'OD, localizzati trasversalmente alla direzione principale di flusso della falda (Fig. 11).

La tecnologia simulata si basa sull'immissione di ossigeno puro nella falda inquinata attraverso piezometri appositamente attrezzati.

L'incremento del valore di ossigeno disciolto favorisce la stimolazione dei processi aerobici di biodegradazione della contaminazione da BTEX da parte di microrganismi autoctoni presenti nel sito esaminato (Pagliarani et al., 2007).

Il sistema di iniezione è stato concepito per occupare esigui spazi e per poter essere allocato agevolmente in corrispondenza dei punti di iniezione progettati all'interno dello Stabilimento.

Il flusso di ossigeno puro in falda viene di norma alimentato con flussi dell'ordine di 0.5 – 0.6 NI/h con rese di dissoluzione corrispondenti pari al 90% circa.

L'iniezione è stata simulata attraverso una condizioni del I tipo (concentrazione costante) assegnando ad ogni cella (9 celle in totale) di 4x4 metri una concentrazione costante di 4.5

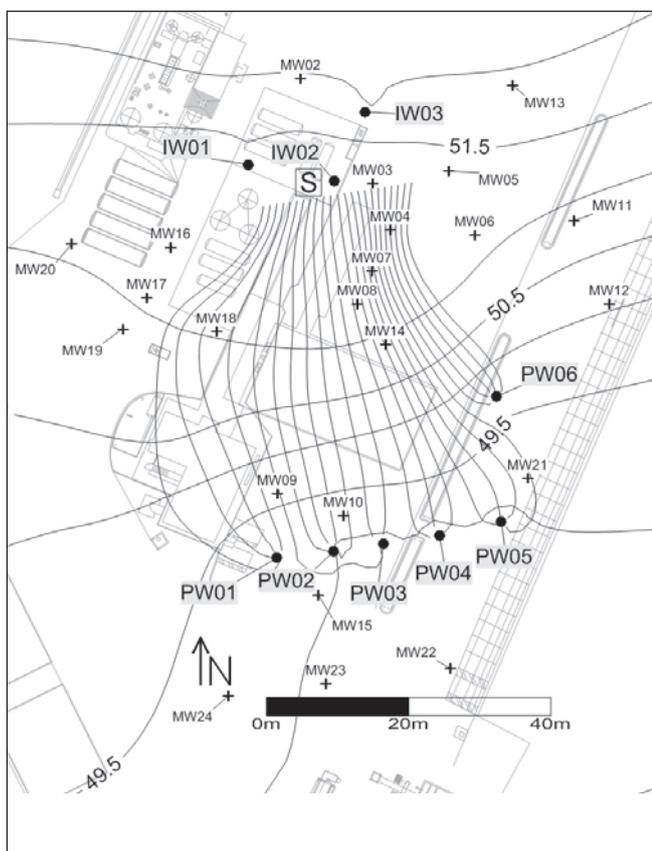


Fig. 10 - Piezometria risultante dall'azione dei pozzi barriera (m slm) e linee di flusso.

Fig. 10 - Simulated water table elevation (m asl) and patlines for well barrier simulation.

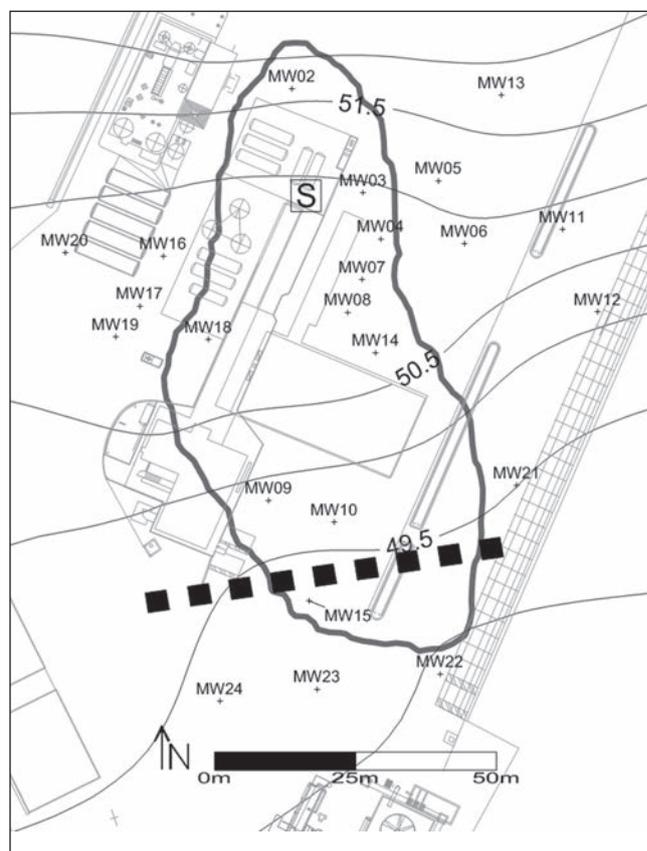


Fig. 11 - Disposizione pozzi di iniezione OD (quadrati neri 4x4 metri); l'area della piuma da BTEX è rappresentata dalla linea di isoconcentrazione 0,001 mg/L (linea grigia); piezometria calcolata al termine della calibrazione, quote assolute in m.slm.

Fig. 11 - Dissolved oxygen injection wells locations (black square 4x4 m.); gray line shows BTEX isoconcentration of 0.001 mg/L; simulated water table elevation contour lines (m.asl).

mg/L di ossigeno, per tutto lo spessore saturo.

Nello specifico il modello calcola un tempo di 240 giorni per la degradazione totale di tutta la massa di BTEX presente nel saturo (in assenza di sorgenti attive), che avviene con l'iniezione di OD ad un tasso medio giornaliero pari a circa 0.5 kg/giorno, ripartito su nove pozzi di iniezione (0.055 kg/giorno per pozzo).

Il flusso di ossigeno calcolato è perfettamente coerente con quanto ottenibile a livello sperimentale.

La barriera reattiva annulla la propagazione della piuma verso i settori di valle idraulica.

### Scenario 3

Questo scenario simula la MISE attraverso l'applicazione della barriera di iniezione dell'OD descritta nello Scenario 2.

A differenza degli altri scenari, in questo caso viene considerata attiva la sorgente di contaminazione in corrispondenza dello spill.

Il modello calcola che la barriera è in grado di contenere la piuma di contaminazione, annullando il suo trasporto verso i settori di valle idraulica; viene calcolato un consumo medio di OD pari a 0.065 kg/giorno per pozzo di iniezione, valore

coerente con quanto ottenibile a livello sperimentale.

Per entrambi gli scenari di applicazione dell'OD, la quantità iniettata di ossigeno è superiore a quella richiesta da un punto di vista stechiometrico in quanto una parte dell'OD iniettato migra verso i settori di valle dove è assente la contaminazione da BTEX.

### CONFRONTO TEMPI-COSTI TRA LE TECNOLOGIE DI BONIFICA

Dalle simulazioni effettuate, la scelta della barriera con iniezione di OD rispetto al sistema di trattamento tramite P&T con immissione in falda, comporta vantaggi in termini sia di tempi (ipotizzabili 8 mesi di esercizio rispetto gli 11 per il P&T) che di costi.

Nei termini dei costi di investimento per l'installazione dei sistemi, per il caso di studio il risparmio atteso è valutabile nell'ordine del 70%: questo vantaggio deriva principalmente dalla minore complessità impiantistica del sistema di iniezione di OD in falda, che eviterebbe sia l'esecuzione di pozzi dedicati di medie dimensioni per l'emungimento/immissione, sia la realizzazione delle relative linee di collegamento (elettrico ed idraulico) con i sistemi di trattamento, sia gli oneri ed i

tempi di attesa legati all'ottenimento di forniture di energia elettriche dedicate; questo tipo di lavorazioni, su un sito di medie dimensioni come quello in esame, comportano, oltre ad elevati oneri, anche difficoltà logistiche a causa della presenza di sottoservizi/strutture interrato, nonché temporanee interferenze con le attività produttive attive sul sito.

In termini di costi di gestione (visite di monitoraggio, manutenzione dei sistemi), gli oneri mensili previsti risultano paragonabili in termini di personale impegnato, ma il sistema di bonifica tramite iniezione di ossigeno puro in falda risulta più conveniente di circa il 10%, in quanto non comporta extra attività se non la sostituzione delle cariche di ossigeno ed eventualmente degli iniettori.

Gli oneri di gestione di un sistema di emungimento e immissione risultano invece influenzati da più fattori (es. manutenzione/sostituzione delle pompe, sostituzione e smaltimento delle cariche filtranti, regolazione delle portate) nonché da possibili inconvenienti legati a condizioni esterne (es. congelamento delle tubazioni, interruzioni dell'alimentazione elettrica).

Il grafico che segue (Fig. 12) riporta i costi ed i relativi tempi di bonifica: si evidenzia che per il caso in oggetto, la tecnologia mediante iniezione di OD presenta un costo complessivamente pari a circa il 30 % rispetto il P&T con immissione.

## CONCLUSIONI

Il presente Studio è stato strutturato sulla base delle evidenze sperimentali che mostrano come i BTEX disciolti in falda siano sottoposti a processi biodegradativi da parte dei batteri naturalmente presenti nell'acquifero, tali da rendere

ipotizzabile una significativa stimolazione dell'attività batterica indotta dall'iniezione di ossigeno in falda con la conseguente rimozione dei composti aromatici presenti nel mezzo saturo.

L'analisi ed elaborazione dei dati tecnico-scientifici ha permesso di valutare la fattibilità tecnico-economica del P&T con immissione in falda e del biorisanamento attraverso l'iniezione di ossigeno puro mediante microdiffusione in falda (OD).

I risultati delle elaborazioni svolte evidenziano un netto vantaggio nei termini del rapporto costi/efficienza con l'applicazione dell'OD che presenta complessivamente un costo pari a circa il 30% rispetto al P&T con immissione, raggiungendo inoltre la rimozione della contaminazione disciolta in falda in tempi inferiori.

Il sistema di biorisanamento risulta applicabile anche per la MISE.

Il dimensionamento finale della tecnologia di bonifica non potrà prescindere dall'esecuzione di ulteriori attività sperimentali al fine di migliorare la precisione dei calcoli svolti e diminuire il grado di incertezza dei risultati modellistici: sarà necessario aggiornare lo stato di contaminazione delle acque di falda e l'estensione della sorgente di contaminazione, definire sperimentalmente il raggio di influenza dell'iniezione di OD, la cinetica di degradazione dei BTEX e le concentrazioni medie di ossigeno all'interno dell'area di influenza; in relazione ai risultati dell'analisi di sensitività, la dispersività  $\alpha$  dovrà essere calcolata sulla base di risultanze sperimentali, inoltre sarà necessario svolgere un maggior numero di stime della conducibilità idraulica  $k$  soprattutto all'interno delle aree che il processo di calibrazione ha indicato come aree ad alta conducibilità.

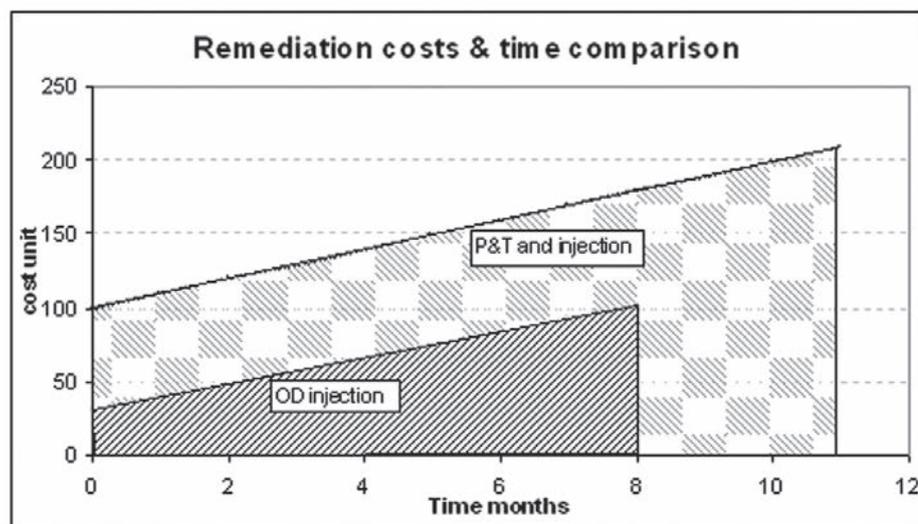


Fig. 12 - Confronto tempi-costi di bonifica.

Fig. 12 - Remediation costs & time comparison.

**BIBLIOGRAFIA**

- Bierschenk W.H. (1964) - Determining well efficiency by multiple step-drawdown tests. International Association of Scientific Hydrology, Publication 64.
- Borden C.R., Daniel R.A., LeBrun IV L.E., Davis C.W. (1997) - Intrinsic biodegradation of MtBE and BTEX in a Gasoline-Contaminated Aquifer. *Water Resources Research* 33 (5), 1105-1115.
- Clement T.P., (1997) - RT3D v1.0 A Modular Computer code for Simulating Reactive Multi-species Transport in 3-Dimensional groundwater systems. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA 99352, USA, PNNL-SA-11720.
- Doherty J., (2002) - PEST: Model-Independent Parameter Estimation, 4th ed. Brisbane: Watermark Numerical Computing.
- EPA/625/R-95/005 (1996) - Pump and Treat. Groundwater remediation: a guide for decision makers and practitioners.
- Gibson T.L., Abdul A.S., Chalmer P.D. (1998) - Enhancement of In Situ Bioremediation of BTEX-Contaminated Ground Water by Oxygen Diffusion from Silicone Tubing. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 18, 93-104.
- Harbaugh A.W., Banta E.R., Hill M.C. and McDonald M.G. (2000) - MODFLOW-2000, the U.S. Geological Survey modular groundwater model - User guide to modularization concepts and the Ground-Water Flow Process: U.S. Geological Survey Open-File Report 00-92, 121 p.
- Hoeksema R.J. & Kitanidis P.K. (1985) - Analysis of the spatial structure of properties of selected aquifer. *Wat. Resour. Res.* 21(4), 563-572.
- Neuman S.P. (1975) - Analysis of pumping test data from anisotropic unconfined aquifers considering delayed gravity response. *Water Resources Research*, v.11.
- Norris R.D. (1994) - In situ bioremediation of soils and groundwater contaminated with Petroleum Hydrocarbons. *Handbook of Bioremediation*, Boca Raton, FL.
- Odenrantz J.E., Johnson J.G., Koenigsberg S.S. (1996) - Enhanced Intrinsic Bioremediation of Hydrocarbons Using an Oxygen-Releasing Compound. *Remediation Journal*, 6 (4), 99-114.
- Pagliarani V., Di Nauta S., Bissolotti G., Pasinetti E., Peroni M., Vighi P. (2007) - Bioremediation of Organic Compound Contaminated Groundwater with Gaseous Oxygen Use, *Environmental technologies and culture in Italy and Europe*, Ecomondo Copybook, Maggioli Ed., 289-295.
- Pardiek D.L., Bouwer E.J., Stone A.T. (1992) - Hydrogen peroxide use to increase oxidant capacity for in situ bioremediation of contaminated soils and aquifers: A review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 9 (3), 221-242.
- SIAD (2006) - Method based on the use of gas mixture for sizing systems of gas diffusion in groundwater and valuating the aquifer contamination. N. 06.425.718,1-1253.
- Wiedemeier T.H., Wilson J.T., Kampbell D.H., Miller R.N., Hansen J.N. (1995) - Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater - Volume I. Parsons Engineering Science, Inc. Denver, Colorado.
- Walton W.C. (1988) - Practical Aspects of Ground Water Modeling. National Water Well Association, Worthington, Ohio, 587 p.
- Wilson R.D., Mackay D.M., Scow K.M. (2002) - In situ MtBE Biodegradation Supported by Diffusive Oxygen Release. *Environmental Science and Technology*, 36 (2), 190-199.
- Zheng C. (1990) - MT3D: A modular three-dimensional transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems. Ada, Oklahoma: U.S. Environmental Protection Agency.
- Zheng, C. and G. Bennet, 1995. *Applied contaminant transport modeling*, Wiley, New York.