

POLITECNICO DI TORINO

**Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria per L'Ambiente e il Territorio**



Tesi di Laurea Magistrale

**Studio modellistico per il dimensionamento di
una Barriera Reattiva Permeabile per la
degradazione di composti recalcitranti in falda**

Relatori:

Prof. Ing. Rajandrea Sethi

Prof.ssa Ing. Tiziana Tosco

Studente:

Vincenzo Frasca

Anno Accademico 2019/2020

Indice

Introduzione

1	Stato attuale.....	1
1.1	Bonifica delle falde idriche	1
1.2	Stato dell'arte in Italia	4
1.3	Breve confronto tra metodo convenzionale “pump-and-treat” (P&T) e barriere reattive permeabili (PRB)	7
1.4	Barriere Reattive Permeabili (PRB)	11
1.4.1	Tipologie e configurazioni di PRB	11
1.4.2	Barriera “Continuous Gate” (CG).....	13
1.4.3	Barriera “Funnel-and-Gate” (F&G)	14
1.4.4	Evoluzioni della tecnologia “F&G”	15
1.5	Mezzi reattivi.....	20
1.5.1	Ferro zero valente per la rimozione di solventi clorurati (ZVI o Fe ⁰) ..	21
1.6	Applicazioni di PRB a Fe ⁰ in Europa	27
1.6.1	Irlanda del Nord	28
1.6.2	Germania	29
1.6.3	Svizzera	31
1.6.4	Danimarca	32
1.6.5	Italia	33
2	Sito oggetto di studio	35
2.1	Caratterizzazione geologica.....	35
2.2	Caratterizzazione idrogeologica	36
2.3	Caratterizzazione idrochimica della contaminazione	37
2.4	Tecnologia scelta per la bonifica	38
2.4.1	Dimensionamento delle opere.....	40
3	Modellazione della barriera reattiva permeabile (PRB)	42

3.1	Obiettivi della modellazione e analisi della sensitività	43
3.2	Caratteristiche del modello utilizzato	45
3.3	Verifica del dimensionamento delle porte reattive.....	51
4	Risultati e discussioni	54
4.1	Piezometria	54
4.2	Andamento del carico idraulico.....	56
4.3	Portate di flusso di falda in ingresso al sistema PRB	63
4.4	Verifica dell'efficienza del sistema PRB	69
4.4.1	Stima dell'area di flusso di falda catturata dal sistema	69
4.4.2	Verifica trattamento con Fe ⁰	76
4.4.3	Dimensionamento post trattamento con carbone attivo (CA).....	81
4.5	Problematiche riscontrate durante la realizzazione del modello e soluzioni proposte	82
	Conclusioni	86
	Bibliografia	88
	Allegato A.....	90

Indice delle Figure

Figura 1.1 Localizzazione e classi di superficie dei Siti di Interesse Nazionale (da ISPRA 2018).....	5
Figura 1.2 Esempio di sistema Pump-and-Treat (da Simon, Meggyes, e Tünnermeier 2002).....	7
Figura 1.3 Concentrazione in funzione del tempo nei casi di pompaggio attivo e spento. Effetti di tailing e rebound (da Simon, Meggyes, e Tünnermeier 2002).....	9
Figura 1.4 Esempio di plume contaminante trattato mediante una barriera reattiva permeabile (da Powell et al. 1998).....	10
Figura 1.5 Profondità della barriera in caso di contaminazione da DNAPL (h) o LNAPL (i) (da Naidu e Birke 2015).....	12
Figura 1.6 Plume contaminante catturato da un sistema PRB continuo (da Powell et al. 1998).....	13
Figura 1.7 Sistema “F&G” a porta singola e plume contaminante intercettato (da Powell et al. 1998).....	14
Figura 1.8 Differenti configurazioni del sistema “F&G” (da Naidu e Birke 2015).....	16
Figura 1.9 Confronto tra sistema “F&G” (in alto a sinistra), sistema “CG” (in alto a destra) e sistemi “EC-PRB” (in basso) (da Naidu e Birke 2015).....	17
Figura 1.10 Differenze tra sistema “F&G” classico e il sistema “T&G” (da Bowles 1997).....	18
Figura 1.11 Esempio di “reaction vessels” con pannelli di drenaggio (da Naidu e Birke 2015).....	19
Figura 1.12 Tipologia di PRB “caisson gate” (da Naidu e Birke 2015).....	20
Figura 1.13 Struttura del sistema $Fe^0 - H_2O$ (a). Possibile struttura stratificata del film poroso (b) (da Noubactep 2018).....	24
Figura 1.14 Schema rappresentante le vie per la dealogenazione riduttiva in sistemi $Fe^0 - H_2O$ (da Scherer et al. 2000).....	25
Figura 1.15 Percorsi principali di degradazione del TCE in una barriera reattiva permeabile a Fe^0 (da Di Molfetta e Sethi 2012).....	26
Figura 2.1 Mappa di base del sito di interesse. Area di proprietà dello stabilimento X (nel cerchio), in “blu” il mare (da Autocad).....	35
Figura 2.2 Rappresentazione della reazione di dechlorurazione catalitica KEOPS™.....	39
Figura 2.3 Localizzazione della barriera reattiva (in “rosso”) all’interno del sito produttivo.....	40

Figura 2.4 Planimetria della barriera reattiva “Funnel-and-Gate”. Zona impermeabile in “rosso” e zona permeabile, in corrispondenza dei 4 gate di trattamento, in “blu”.	40
Figura 2.5 Rappresentazione dei filtri cilindrici di trattamento	42
Figura 3.1 Esempio di discretizzazione del dominio in una zona in cui verrà realizzata la barriera reattiva, riportata in rosso (da Visual MODFLOW)	46
Figura 3.2 Rappresentazione 3D del piano campagna (da Visual MODFLOW)	47
Figura 3.3 Rappresentazione 3D del bottom del sistema acquifero (da Visual MODFLOW)	47
Figura 3.4 Condizioni al contorno impostate nel modello (da Visual MODFLOW)	48
Figura 3.5 Zone di eterogeneità del sistema acquifero	49
Figura 3.6 Rappresentazione 3D della barriera reattiva (da Visual MODFLOW)	50
Figura 4.1 Piezometria calcolata dell’area di interesse (da Visual MODFLOW)	54
Figura 4.2 Piezometria indisturbata e lunghezze per il calcolo del gradiente idraulico (da Visual MODFLOW)	55
Figura 4.3 Piezometria in presenza della barriera nel caso di gate con $k_{g,d}$ e lunghezze per il calcolo del gradiente idraulico (da Visual MODFLOW)	56
Figura 4.4 Carico idraulico in prossimità della barriera con conducibilità idraulica e lunghezza delle porte di trattamento $k_{g,d}$ ed $l_{g,d}$ (variazioni unitarie di $k_{g,d}$)	57
Figura 4.5 Inversione del carico idraulico (cerchio “verde”) e addensamento delle linee di flusso a valle del tratto l_1 completamente impermeabile (in “rosso”). Lunghezza gate $l_{g,d}$, conducibilità idraulica $k_{g,d}$	58
Figura 4.6 Differenze di carico idraulico in prossimità della barriera con conducibilità idraulica e lunghezza delle porte di trattamento $k_{g,d}$ ed $l_{g,d}$	59
Figura 4.7 Differenze di carico idraulico in prossimità della barriera con lunghezza dei gate variabile e conducibilità idraulica $k_{g,d}$	61
Figura 4.8 Differenze di carico idraulico in prossimità della barriera con lunghezza dei gate variabile e conducibilità idraulica $k_{g,6}$	61
Figura 4.9 Differenze di carico idraulico in prossimità della barriera con lunghezza dei gate variabile e conducibilità idraulica $k_{g,8}$	62
Figura 4.10 Esempio di output delle portate transitanti nei gate nelle condizioni di progetto ($l_{g,d}$ e $k_{g,d}$)	64
Figura 4.11 Andamento delle portate di flusso di falda in ingresso ai gate di trattamento al variare della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate $l_{g,d}$ (3.5 m)	64
Figura 4.12 Portate per unità di lunghezza in ingresso nei gate (lunghezza $l_{g,d}$ e conducibilità idraulica $k_{g,d}$)	68

Figura 4.13 Portata per unità di lunghezza ($l_{g,d}$) al variare di k_g in ingresso nel gate 4 (sx) e nel gate 3 (dx). Asse y logaritmico.	68
Figura 4.14 Portata per unità di lunghezza ($l_{g,d}$) al variare di k_g in ingresso nel gate 2 (sx) e nel gate 1 (dx). Asse y logaritmico.	69
Figura 4.15 Area catturata dalla barriera reattiva con gate di lunghezza $l_{g,d}$ e conducibilità idraulica $k_{g,d}$	70
Figura 4.16 Area catturata dalla barriera reattiva con gate di lunghezza $l_{g,d}$ e conducibilità idraulica $k_{g,8}$	71
Figura 4.17 Diminuzione dell'area catturata dal sistema al diminuire della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate 3.5 m.....	72
Figura 4.18 Diminuzione dell'area catturata dal sistema al diminuire della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate 5 m.....	72
Figura 4.19 Diminuzione dell'area catturata dal sistema al diminuire della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate 7 m.....	73
Figura 4.20 Cattura del fronte contaminante ipotizzato (linea viola) da parte del sistema PRB nel caso di gate con conducibilità idraulica $k_{g,d}$ e lunghezza $l_{g,d}$	74
Figura 4.21 Mappa delle concentrazioni di dicloroetano e fronte di cattura del contaminante ipotizzato (linea "viola"). Gate di lunghezza 3.5 m e conducibilità idraulica $k_{g,3}$	75
Figura 4.22 Aggiramento della barriera da parte del contaminante (zoom della Figura 4.21)	75
Figura 4.23 Andamento degli spessori dei gate di trattamento in funzione delle lunghezze e relative perdite di carico.....	77
Figura 4.24 Perdite di carico nei gate di trattamento nelle condizioni geometriche ottimali, al variare della conducibilità idraulica dei gate	78
Figura 4.25 Andamento della quota del piano campagna (da Surfer)	83
Figura 4.26 Andamento del carico idraulico in presenza di gate con lunghezza $l_{g,d}$ (3.5 m) ed $l_{g,1}$ (7 m). Conducibilità idraulica dei gate $k_{g,d}$. Rappresentazione del fenomeno di innalzamento del livello di falda rispetto alla quota del piano campagna (linee tratteggiate in "rosso")	84
Figura 4.27 Andamento del carico idraulico in presenza di 7 gate di trattamento. Lunghezza gate 7 m, spessore 3.9 m	85
Figura 0.1 Carico idraulico in prossimità della barriera con conducibilità idraulica e lunghezza delle porte di trattamento $k_{g,d}$ ed $l_{g,d}$ (variazioni intermedie di $k_{g,d}$)	90
Figura 0.2 Differenze di carico idraulico in prossimità della barriera con lunghezza dei gate variabile e conducibilità idraulica $k_{g,2}$	90

Figura 0.3 Differenze di carico idraulico in prossimità della barriera con lunghezza dei gate variabile e conducibilità idraulica $k_{g,4}$	91
Figura 0.4 Andamento delle portate di flusso di falda in ingresso ai gate di trattamento al variare della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate $l_{g,2}$ (5 m).....	93
Figura 0.5 Andamento delle portate di flusso di falda in ingresso ai gate di trattamento al variare della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate $l_{g,1}$ (7 m).....	93

Indice delle Tabelle

Tabella 1.1 Principali criteri di descrizione per i contaminanti delle acque sotterranee (da Sethi e Di Molfetta 2019)	2
Tabella 1.2 Stato della contaminazione per i siti oggetto di procedimento di bonifica, in corso e concluso (da ISPRA 2018)	4
Tabella 1.3 Contaminanti trattabili mediante barriere reattive permeabili a Fe ⁰ (da Di Molfetta e Sethi 2012)	22
Tabella 1.4 Contaminanti non trattabili mediante barriere reattive permeabili a Fe ⁰ (da Di Molfetta e Sethi 2012)	23
Tabella 1.5 Composti di cui non è nota la trattabilità mediante barriere reattive permeabili a Fe ⁰ (da Di Molfetta e Sethi 2012)	23
Tabella 2.1 Concentrazioni massime rilevate e concentrazioni limite	38
Tabella 2.2 Tempi di dimezzamento dei solventi clorurati riscontrati in falda	39
Tabella 3.1 Conducibilità idrauliche dei gate analizzate	44
Tabella 3.2 Lunghezze dei gate analizzate	44
Tabella 4.1 Valore del gradiente idraulico in presenza della barriera rispetto alle condizioni indisturbate.....	56
Tabella 4.2 Perdite di carico nei gate di lunghezza $l_{g,d}$ (3.5 m) al variare del valore di conducibilità idraulica (k_g), rispetto alle condizioni di progetto ($k_{g,d}$). Il colore delle celle “giallo” indica la situazione più critica, rappresentata dal gate 2.....	60
Tabella 4.3 Perdite di carico nei gate al variare della conducibilità idraulica e della lunghezza delle porte (k_g ed l_g), rispetto alla lunghezza di progetto $l_{g,d}$ (3.5 m)	63
Tabella 4.4 Perdite di carico massime nella zona di “funnel” al variare della conducibilità idraulica e della lunghezza delle porte (k_g ed l_g)	63
Tabella 4.5 Portate di flusso di falda (%) in ingresso a gate di trattamento con lunghezza $l_{g,d}$ (3.5 m) al variare della conducibilità idraulica, rispetto al valore di progetto $k_{g,d}$	65
Tabella 4.6 Portate di flusso di falda in ingresso a gate di trattamento con lunghezza $l_{g,2}$ (5 m) al variare della conducibilità idraulica, rispetto a quelle in ingresso per porte di lunghezza $l_{g,d}$ (3.5 m)	66
Tabella 4.7 Portate di flusso di falda in ingresso a gate di trattamento con lunghezza $l_{g,1}$ (7 m) al variare della conducibilità idraulica, rispetto a quelle in ingresso per porte di lunghezza $l_{g,d}$ (3.5 m)	66
Tabella 0.1 Valori delle perdite di carico in corrispondenza dei quattro gate di trattamento al variare della conducibilità idraulica (k_g). Lunghezza gate $l_{g,d}$ (3.5 m)	91

Tabella 0.2 Valori delle portate di flusso di falda in ingresso ai gate di trattamento al variare della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate $l_{g,d}$ (3.5 m)..... 91

Tabella 0.3 Valori delle portate di flusso di falda in ingresso ai gate di trattamento al variare della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate $l_{g,2}$ (5 m)..... 91

Tabella 0.4 Valori delle portate di flusso di falda in ingresso ai gate di trattamento al variare della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate $l_{g,1}$ (7 m)..... 92

Tabella 0.5 Portate di flusso di falda (%) in ingresso a gate di trattamento con lunghezza $l_{g,2}$ (5 m) al variare della conducibilità idraulica, rispetto al valore di progetto $k_{g,d}$ 94

Tabella 0.6 Portate di flusso di falda (%) in ingresso a gate di trattamento con lunghezza $l_{g,1}$ (7 m) al variare della conducibilità idraulica, rispetto al valore di progetto $k_{g,d}$ 94

Introduzione

Gli ultimi decenni sono stati caratterizzati da una costante attenzione sullo sviluppo di nuove strategie e tecnologie di bonifica, atte a ridurre gli effetti delle attività antropiche sull'ambiente. In questo senso, la tecnologia rappresentata dalle barriere reattive permeabili (PRB) sta diventando sempre più popolare per la bonifica delle falde idriche contaminate. L'applicazione in situ di questa o di altre tecnologie richiede un'attenta progettazione basata sull'idrogeologia specifica del sito e sulle caratteristiche del pennacchio contaminante (Simon, Meggyes, e Tünnermeier 2002). L'utilizzo di modelli numerici per la simulazione del comportamento delle acque sotterranee rappresenta lo strumento principale su cui si basa la fase di progettazione di un sistema PRB. Attraverso la costruzione di un modello dettagliato del flusso delle acque è possibile analizzare diversi scenari relativi a una variazione della configurazione di progetto, dei parametri del sito e delle prestazioni del sistema, combinando simultaneamente l'effetto di diversi parametri critici (Gupta e Fox 1999).

L'elaborazione di questo lavoro di tesi si presenta come supporto alla progettazione di una barriera reattiva permeabile, per la bonifica di un acquifero non confinato contaminato da solventi clorurati in un'area caratterizzata da un alto grado di sensibilità. Sulla base dei risultati ottenuti da studi di modellazione numerica e prove di laboratorio eseguite durante la progettazione, la soluzione più idonea per la bonifica è risultata una barriera reattiva permeabile del tipo "Funnel-and-Gate", i cui parametri progettuali sono già stati studiati e definiti. In particolare, la configurazione della barriera reattiva prevede l'inserimento all'interno di una barriera impermeabile di quattro vessel (porte di trattamento) contenenti ferro zerovalente e carbone attivo in serie per la rimozione dei contaminanti presenti. Il dimensionamento è stato effettuato sulla base del composto contaminante ritenuto maggiormente critico, ossia il dicloroetano (1,2-DCA).

Lo studio è stato eseguito attraverso la realizzazione di un modello numerico per la simulazione del flusso di falda in stato stazionario nell'area di interesse. Il modello di flusso è stato realizzato mediante il software di calcolo MODFLOW, che opera alle differenze finite, e MODPATH (disponibile in MODLOW), che simula la componente advettiva del trasporto di falda. La ricostruzione dell'idrologia del sistema acquifero (input del modello) è stata resa possibile dall'analisi delle stratigrafie riportate nella documentazione (Progetto Preliminare e Definitivo). La definizione delle condizioni al contorno, invece, è stata eseguita sulla base di una recente carta piezometrica.

Per prima cosa, è stato realizzato un modello per simulare il flusso di falda in stato stazionario, in assenza della barriera (condizioni indisturbate). La calibrazione del modello ha permesso di stimare i valori di conducibilità idraulica del sistema acquifero in zone del dominio considerato per le quali non erano presenti informazioni e di ottenere quindi una piezometria maggiormente rappresentativa rispetto ai dati di partenza.

Successivamente è stato simulato il flusso delle acque sotterranee (in stato stazionario) in presenza della barriera al fine di comprendere il comportamento idraulico del sito ed ottimizzare il lavoro di progettazione. Sono stati quindi calcolati i valori del carico idraulico e delle perdite di carico idraulico in prossimità della barriera, le portate di flusso di falda in ingresso ai gate di trattamento ed è stata stimata l'area di flusso di falda catturata dal sistema. Tali valutazioni sono state eseguite considerando le condizioni di progetto della barriera e variando il valore di due parametri progettuali che caratterizzano le porte di trattamento, cioè lunghezza ($l_{g,d} = 3.5 \text{ m}$) e conducibilità idraulica ($k_{g,d} = 10^{-3} \text{ m/s}$). In particolare, rispetto alla lunghezza di progetto delle porte sono stati simulati gli scenari relativi ad altre due lunghezze dei gate ($l_{g,2} = 5 \text{ m}$ e $l_{g,1} = 7 \text{ m}$), spaziando per un range di conducibilità idraulica di quattro ordini di grandezza ($10^{-7} \text{ m/s} \leq k_g \leq 10^{-3} \text{ m/s}$) al fine di simulare l'effetto di una eventuale perdita di permeabilità della zona reattiva. In seguito, è stata valutata l'influenza di tali variazioni sul trasporto del dicloroetano in falda, verificando la capacità del sistema di catturare e trattare un fronte contaminante, la cui estensione ed entità è stata desunta dalla documentazione disposizione.

Infine, combinando i risultati ottenuti dal modello con dei calcoli analitici, è stato eseguito il dimensionamento dei filtri a base di ferro zerovalente (Fe^0) e di quelli di post trattamento a base di carbone attivo (CA). In particolare, la verifica dell'efficienza di trattamento da ferro è stata basata sulla percentuale di abbattimento obiettivo, pari all' 85 % (da progetto), ipotizzando una concentrazione in ingresso di dicloroetano pari a 34 mg/L (massima concentrazione puntuale recentemente riscontrata).

I diversi aspetti analizzati risultano molto importanti durante la fase di progettazione e tra loro interconnessi, in quanto è necessario garantire una adeguata combinazione tra i tassi di reazione desiderati e l'idraulica specifica del sito, bilanciando la larghezza della zona catturata dal sistema con i requisiti di tempo di permanenza all'interno della zona reattiva. Infatti, se parte della contaminazione si trova al di fuori della zona di cattura, questa non passerà attraverso la zona reattiva, e quindi non sarà trattata. Allo stesso modo,

se il tempo di permanenza nella zona reattiva è troppo breve, i valori di concentrazione dei contaminanti potrebbero non essere ridotti a sufficienza per soddisfare i requisiti normativi (Gupta e Fox 1999).

1 Stato attuale

Nel presente capitolo viene discussa la bonifica delle falde idriche, con particolare attenzione sulla classificazione dei contaminanti e degli interventi di bonifica. Successivamente vengono presentati lo stato dell'arte (dal punto di vista delle bonifiche) nel contesto italiano, un breve confronto tra la tecnologia "Pump-and-Treat", che attualmente risulta la più utilizzata, e l'utilizzo delle barriere reattive permeabili (PRB). In particolare, per i sistemi PRB vengono illustrate le diverse tipologie e configurazioni, i mezzi reattivi utilizzati e le applicazioni a scala di campo esistenti in Europa che utilizzano ferro zerovalente (Fe^0).

1.1 Bonifica delle falde idriche

La qualità delle risorse idriche sotterranee a livello globale è stata compromessa negli anni a causa della loro esposizione a un notevole numero di contaminanti organici e inorganici, provenienti in particolar modo dal settore agricolo, dal settore industriale e dal settore della gestione dei rifiuti, che risulta ancora oggi, in molti casi, ben lontano dal consolidarsi come un settore industrializzato (Obiri-Nyarko, Grajales-Mesa, e Malina 2014).

Tra le risorse idriche esistenti, le acque sotterranee risultano generalmente più sfruttate per l'uso potabile rispetto alle acque superficiali. Circa 2 miliardi di persone dipendono direttamente dalle falde idriche per l'approvvigionamento dell'acqua potabile così come il 40% della produzione alimentare mondiale utilizza questa risorsa a scopo irriguo, zootecnico e di processo. La compromissione della qualità delle acque sotterranee risulta essere un problema di fondamentale importanza. Sono stati quindi fatti molti sforzi nel campo della conservazione delle risorse idriche per cercare di risolvere il problema o quanto meno di prevenirne il deterioramento (Faisal, Sulaymon, e Khaliefa 2018).

La contaminazione delle acque sotterranee può verificarsi in vari modi: infiltrazione dal suolo di acque superficiali inquinate, sversamenti, perdite nelle condutture o nei serbatoi sotterranei, perdite provenienti da discariche, ricaduta sul suolo e infiltrazione di particelle sospese nell'aria, attività agricole, miniere, pozzi di drenaggio, canali, prelievo di acque sotterranee, etc. (Simon, Meggyes, e Tünnermeier 2002).

L'ampia gamma di fonti di contaminazione si riflette sull'insieme estremamente ampio e diversificato di contaminanti (biologici, chimici e radioattivi). I diversi e complessi

fenomeni che ne controllano il trasporto, e quindi il reale rischio per la salute umana, dipendono principalmente dalle caratteristiche dei contaminanti stessi. Pertanto, al fine di valutare l'idoneità di un intervento di bonifica piuttosto che di un altro, risulta necessaria una classificazione preventiva dei contaminanti in base alle loro caratteristiche. La classificazione dei contaminati può avvenire, essenzialmente, dal punto di vista chimico, fisico e tossicologico (Tabella 1.1).

Tabella 1.1 Principali criteri di descrizione per i contaminanti delle acque sotterranee (da Sethi e Di Molfetta 2019)

Description criterion	Property
Chemical	Composition
Physical	Physical state
	Miscibility
	Density
	Solubility
	Volatility
Toxicological	Toxicity
	Carcinogeneity

Dal punto di vista chimico, i composti possono essere classificati come inorganici (metalli, determinati anioni e cationi, metalloidi) o organici. Tra i principali gruppi organici si possono distinguere idrocarburi, idrocarburi alogenati, fenoli, clorobenzeni, composti nitroaromatici e i contaminanti organici emergenti (Di Molfetta e Sethi 2012).

La caratterizzazione fisica dei contaminanti è essenziale per la previsione della loro mobilità a seguito dell'immissione diretta o indiretta nella falda acquifera. Le caratteristiche fisiche più importanti che incidono sulla migrazione dei contaminanti sono lo stato fisico, la miscibilità con l'acqua, la densità in massa, la solubilità in acqua e la volatilità. In merito alle acque sotterranee si distinguono contaminazioni da LNAPL (Light Non-Aqueous Phase Liquid), caratterizzati da una densità minore rispetto alla densità dell'acqua e DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquid), con densità maggiore di quella dell'acqua (Faisal, Sulaymon, e Khaliefa 2018).

La classificazione tossicologica dei contaminanti ne permette la suddivisione in composti soglia o non soglia, a seconda che i loro effetti sulla salute dell'uomo si manifestino solo al di sopra di una certa concentrazione o siano indipendenti dal livello di esposizione. Nel primo caso si parla di composti ad effetto tossico, mentre nel secondo ad effetto cancerogeno. Questa classificazione pone le basi per la definizione dei valori

di concentrazione soglia nell'acqua potabile prescritti dalle agenzie sanitarie nazionali e internazionali e dalle autorità di regolamentazione (ad es. OMS, US-EPA, UE, normativa italiana).

Al fine di ridurre il rischio per la salute derivante da un evento di contaminazione, è possibile attuare una serie di azioni correttive e di decontaminazione, meglio note come 'azioni di bonifica'. L'obiettivo di questi interventi può essere il ripristino completo delle condizioni di base del sito o la riduzione della contaminazione al di sotto dei valori di soglia stabiliti o di standard di salute o di rischio. Il livello di protezione finale raggiunto è spesso dettato, almeno in parte, dai costi connessi all'azione (Di Molfetta e Sethi 2012).

La bonifica può essere applicata direttamente nel sito contaminato (*in situ*) o fuori dal sito (*ex situ*). Nel primo caso, la componente ambientale contaminata viene trattata sul posto, senza essere rimossa; nel secondo caso, invece, viene estratta (mediante escavazione del terreno, pompaggio dell'acqua) e viene trattata in superficie, nello stesso sito (*on site*) o trasportata in un sito esterno per il trattamento (*off site*).

Sebbene gli approcci *ex situ* possano presentare in alcuni casi dei vantaggi dal punto di vista della decontaminazione e del monitoraggio, in linea generale, è preferibile adottare delle tecnologie che operino *in situ*. La fase di estrazione della matrice contaminata oltre ad essere generalmente onerosa dal punto di vista economico, può comportare difficoltà nella gestione in superficie di tale materiale ed esporre i lavoratori a rischi per la salute.

Le tre principali tipologie di azioni di bonifica sono meglio note come:

- Contenimento, che mira a prevenire la migrazione della contaminazione e quindi l'esposizione di obiettivi sensibili;
- Ripristino attivo, che comporta la rimozione o il trattamento della contaminazione;
- Attenuazione naturale, che si basa su processi di degradazione o trasformazione biologici, chimici e fisici naturali che convertono i contaminanti in composti non pericolosi per la salute umana (Sethi e Di Molfetta 2019).

I contaminanti possono essere quindi rimossi dalle acque sotterranee in modo permanente o semi-permanente mediante tecniche di bonifica che si avvalgono di metodi attivi o passivi. La bonifica attiva delle acque sotterranee comporta il trattamento delle acque contaminate *in situ* o la loro estrazione dalla falda acquifera e il successivo trattamento attraverso processi chimici, fisici o biologici. Nel primo caso, generalmente, è prevista l'iniezione di sostanze chimiche per ottenere una rimozione chimica o biologica

del contaminante stesso; nel secondo, invece, è previsto l'utilizzo di energia (ad esempio per il pompaggio) e l'aggiunta di sostanze chimiche (ad esempio calce e soda caustica per la correzione del pH). Al contrario, la bonifica passiva delle acque sotterranee consente ai contaminanti di degradarsi o disperdersi in situ utilizzando solo fonti di energia naturalmente disponibili (ad es. gravità, energia metabolica microbica, fotosintesi) (Madzin et al. 2016).

1.2 Stato dell'arte in Italia

La bonifica dei siti contaminati in Italia rappresenta un problema attuale e molto complesso. La normativa di riferimento fino al 2006 era rappresentata dal D.M. 471/99, poi rivisto e sostituito dal D.Lgs. 152/2006 con un'unificazione della maggior parte delle precedenti normative relative al settore ambientale. Dal punto di vista delle acque sotterranee, la bonifica deve assicurare il ripristino dello stato originario, con particolare attenzione alla tutela delle stesse sia livello qualitativo sia quantitativo (Majone et al. 2009).

Dall'annuario dell'ISPRA del 2018 risulta che i siti oggetto di procedimento amministrativo di bonifica, registrati nelle banche dati regionali, sono pari a 29.693. Di questi, 16.435 hanno ancora un procedimento amministrativo in corso mentre, per i restanti 13.258 il procedimento risulta concluso (Tabella 1.2).

Tabella 1.2 Stato della contaminazione per i siti oggetto di procedimento di bonifica, in corso e concluso (da ISPRA 2018)

	Procedimento in corso			Procedimento concluso
Numero totale di siti con procedimento in corso/concluso	16.435			13.258
Siti con informazioni sullo stato di contaminazione rispetto al numero totale di siti con procedimento in corso/concluso (%)	90%			100%
	Siti in attesa di accertamenti analitici	Siti potenzialmente contaminati	Siti contaminati	Siti non contaminati
Numero totale di siti	5.977	4.788	4.043	13.258
Superficie (ha)	13.128	16.152	20.496	20.128
Siti per i quali è nota la superficie rispetto al numero totale di siti (%)	60%	70%	86%	72%
Fonte: Elaborazione ISPRA su dati SNPA, Regioni, Province autonome				
Nota:				
Aggiornamento dati al 31-12-2017				

In Italia, gli enti regionali e l’anagrafe dei siti da bonificare hanno il compito di censire i siti potenzialmente contaminati (SIR - Siti di Interesse Regionale) ai sensi del D.M. 471/99. 41 di questi sono anche siti di interesse nazionale (SIN), caratterizzati da un grado di sensibilità molto alto e con un’estensione territoriale di 77.733 ha in mare e 171.268 ha in terra (Figura 1.1). Tali siti sono perimetrati secondo le seguenti normative:

- L. 426/1998 “Nuovi interventi in campo ambientale”;
- L. 388/2000 “Sistema di detassazione per investimenti ambientali realizzati da piccole e medie imprese”;
- D.M. 468/2001 “Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale”;
- L. 179/2002 “Disposizioni in materia ambientale”;
- L. 248/2005 (fiscale);
- L. 266/2005 (finanziaria);
- D. Lgs. 152/2006 “Testo Unico Ambientale, parte IV”;
- D.M. Ambiente 11/04/2008;
- D.M. Ambiente 28/05/2008;
- Ordinanza P.C.M. 3716/2008 (ISPRA 2018).

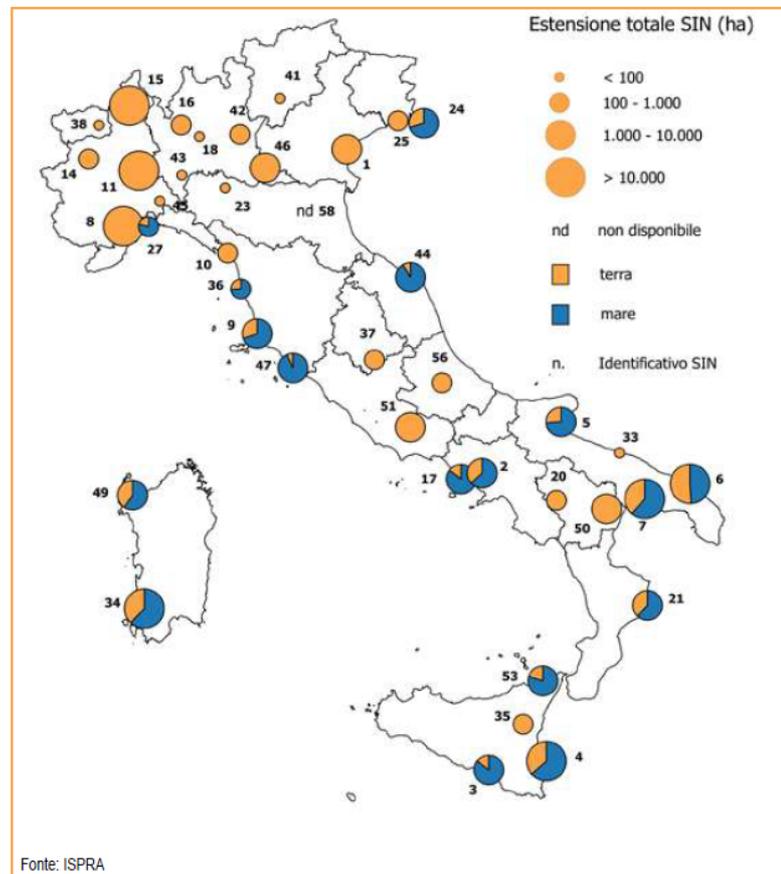


Figura 1.1 Localizzazione e classi di superficie dei Siti di Interesse Nazionale (da ISPRA 2018)

Dall'analisi dei dati ufficiali risulta evidente che nella maggior parte dei siti contaminati italiani non sia ancora stata eseguita un'operazione di bonifica. Sebbene la normativa sia stata modificata attraverso il D.Lgs. 152/06, le imprese che operano nel settore delle bonifiche contestano ancora i criteri imposti dal quadro legislativo.

Nel contesto italiano, infatti, la bonifica delle matrici ambientali risulta essere particolarmente onerosa dal punto di vista economico, soprattutto nei siti di interesse nazionale (SIN). Questo perché, in queste particolari situazioni, la legge impone limiti molto più restrittivi per gli inquinanti, prevedendo innumerevoli accertamenti analitici e generando, tendenzialmente, un prolungamento dei tempi di approvazione dei progetti, il cui esito positivo risulta spesso incerto.

Per quanto riguarda la contaminazione delle acque sotterranee, ai sensi del DM 471/99 e non avendo spesso una profonda conoscenza del contesto idrogeologico dei siti contaminati, sono stati adottati interventi di Messa In Sicurezza di Emergenza (MISE). Questo approccio era visto con favore dalla Pubblica Amministrazione e le tecnologie maggiormente utilizzate sono state le barriere idrauliche e le barriere fisiche. In entrambi i casi è indispensabile sottoporre a trattamento le acque emunte o drenate.

Al contrario, metodi di bonifica più avanzati, come le barriere reattive permeabili (PRB), non hanno riscontrato un alto tasso di applicazione. In particolare, le PRB rappresentano una tecnologia in situ molto interessante dal punto di vista della bonifica delle falde acquifere e possono essere applicate direttamente in caso di intervento di MISE e/o bonifica, oppure per migliorare le prestazioni di interventi di MISE già installati. Sebbene tale tecnologia abbia trovato un'ampia applicazione a livello internazionale, in Italia esiste solo un'applicazione in piena scala.

Ad oggi, la linea seguita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM) appare chiara e proiettata verso l'applicazione di tecnologie in situ. Tra le principali tecnologie di intervento approvate dal Ministero troviamo infatti: Bioattenuation, Landfarming, Biopile, Bioventing, Biosparging, Phytoremediation, Pump and Treat, Air sparging, Soil Vapor Extraction, Soil washing, Soil flushing, PRB (Permeable Reactive Barrier), In Situ Chemical Oxidation, Desorbimento termico e Termodistruzione. Il problema che ha ostacolato la diffusione di tecnologie in situ è rappresentato da una certa diffidenza manifestata in passato dalla Pubblica Amministrazione, che riteneva tali tecnologie meno affidabili e più difficilmente controllabili. Tendenzialmente, infatti, la MISE realizzata in precedenza ha spesso condizionato la realizzazione della bonifica. Nei casi in cui era già stato installato uno

sbarramento della falda (fisico o idraulico), si è proceduto con una prosecuzione del sistema Pump-and-Treat già avviato. Inoltre, l'installazione di una tecnologia in situ richiede necessariamente una previa e accurata caratterizzazione idrogeologica del sito d'interesse, la realizzazione di test di laboratorio e la successiva verifica in campo su scala pilota. Tutto ciò comporta nella fase di progettazione tempi lunghi e un grande sforzo economico, che hanno spesso scoraggiato il soggetto privato.

Nel contesto generale italiano iniziano ad essere installati, o approvati in termini di progetto definitivo, applicazioni in piena scala di ossidazione chimica in situ, di biorisanamento e di sistemi geo-elettrochimici, in siti dove è già stato implementato un preliminare sistema di MISE. Ci si auspica che l'avanzamento nel campo scientifico e tecnologico sia parallelo a quello nel campo delle procedure di progetto e gestionali; ciò consentirebbe di giungere a una maggiore affidabilità nella valutazione dell'impiego di tali tecnologie avanzate e, di conseguenza, a un'approvazione più facile da parte dell'Autorità Pubblica (Cappucci, Carloni, e Maffucci 2012; Majone et al. 2009).

1.3 Breve confronto tra metodo convenzionale “pump-and-treat” (P&T) e barriere reattive permeabili (PRB)

I sistemi attivi di bonifica delle *ex situ* che estraggono, trattano e scaricano le acque sotterranee trattate in un corpo idrico o le iniettano nuovamente nella falda acquifera sono comunemente chiamati sistemi di "Pump-and-Treat" (P&T). Il “P&T” è un metodo convenzionale ed ampiamente diffuso per contenere le contaminazioni delle acque sotterranee (Figura 1.2). Tuttavia, in molti casi, gli obiettivi di bonifica non sono stati raggiunti e così la ricerca si è indirizzata nello sviluppo di sistemi alternativi per tecniche di bonifica sostenibili (Madzin et al. 2016).

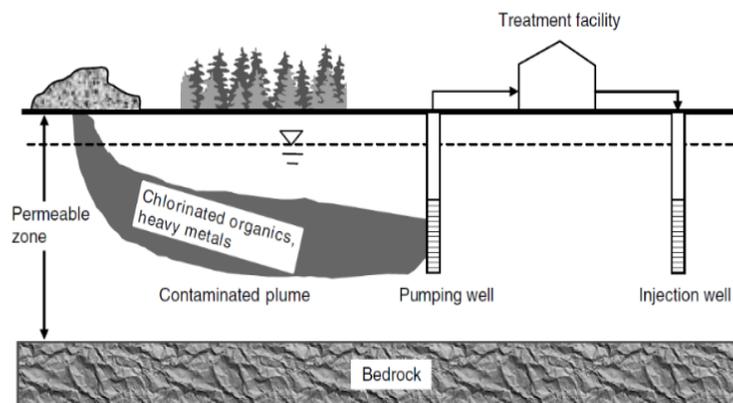


Figura 1.2 Esempio di sistema Pump-and-Treat (da Simon, Meggyes, e Tünnermeier 2002)

La progettazione dei sistemi “P&T” nei casi reali più frequenti si basa su una configurazione a pozzi multipli allineati. Risulta molto importante conoscere parametri come il numero dei pozzi da installare, la loro distanza dalla sorgente, la portata emunta da ognuno di essi (da cui consegue quella totale), il volume d’acqua da estrarre per raggiungere gli obiettivi di bonifica. Attraverso un adeguato modello numerico si può simulare il comportamento idrodinamico dell’acquifero contaminato e determinare le condizioni sopracitate al fine di catturare il fronte contaminato (Di Molfetta e Sethi 2012).

I sistemi “P&T” risultano efficienti per impedire la migrazione dei plume contaminanti oltre i pozzi di estrazione, ma hanno diverse limitazioni in riferimento alla bonifica a lungo termine delle acque sotterranee, specialmente dove sono presenti sorgenti attive di contaminazione secondaria, caratterizzate da un lento rilascio di composti indesiderati nella fase liquida. Tale situazione si manifesta in presenza di composti indesiderati presenti in fase separata (come i DNAPL), o contraddistinti da una bassa solubilità nella fase acquosa o caratterizzati da un forte adsorbimento sulla matrice solida (come i metalli pesanti e gli idrocarburi). La lenta cinetica di desorbimento o dissoluzione alla sorgente propria di questi composti genera delle rese, dal punto di vista del contaminante recuperato, molto basse in confronto alle grandi portate d’acqua estratte (Majone et al. 2009; Starr e Cherry 1994).

Legato a questi aspetti un grande svantaggio dei sistemi di “pump-and-treat” è il tempo operativo necessario per un corretto risanamento delle acque sotterranee, che risulta piuttosto lungo. La concentrazione dei contaminanti catturati dai pozzi di pompaggio diminuisce solo lentamente durante il funzionamento, e le concentrazioni residue possono non soddisfare i limiti di qualità richiesti. Inoltre, quando la concentrazione dei contaminanti in falda ha raggiunto livelli accettabili e il pompaggio viene interrotto, si osserva spesso un nuovo aumento della concentrazione stessa. I due fenomeni, illustrati in Figura 1.3, prendono il nome di “*tailing*” e “*rebound*” e sono causati dal verificarsi di eventi come il desorbimento dei contaminanti, la dissoluzione dei precipitati e la variazione della velocità del flusso delle acque sotterranee (Simon, Meggyes, e Tünnermeier 2002).

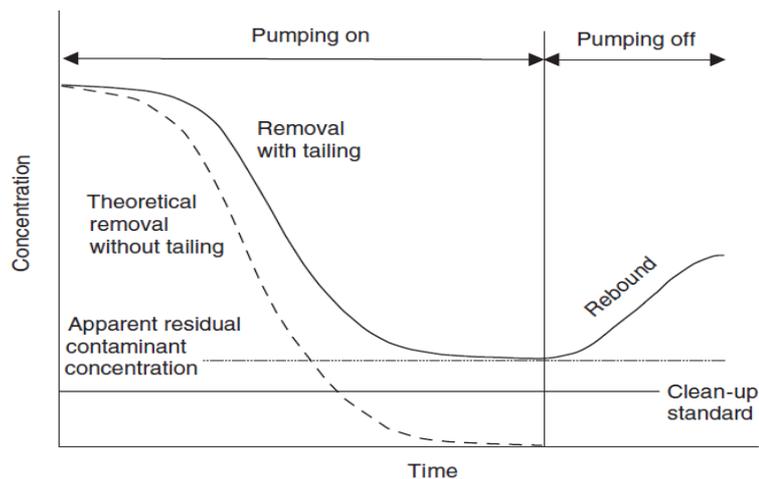


Figura 1.3 Concentrazione in funzione del tempo nei casi di pompaggio attivo e spento. Effetti di tailing e rebound (da Simon, Meggyes, e Tünnermeier 2002)

Questo suggerisce che i sistemi “P&T” devono essere operativi per periodi di tempo molto lunghi, anche di decenni o secoli, per impedire la ricomparsa della contaminazione. Aspetti quali l’utilizzo di energia per il pompaggio di acqua dai pozzi di estrazione, per i sistemi operativi di trattamento dell’acqua, la manutenzione periodica e il monitoraggio vanno ad impattare dal punto di vista economico sulla scelta di tale tecnologia di bonifica, rendendo necessaria un’attenta valutazione economica fin dalle prime fasi di progettazione. (Starr e Cherry 1994).

Si dovrebbe quindi procedere alla valutazione e implementazione di interventi di supporto ai sistemi di P&T esistenti per diminuire i tempi di esercizio e/o evitare un alto dispendio della risorsa idrica (Majone et al. 2009).

Le “Barriere Reattive Permeabili” (PRB), invece, rappresentano la tecnologia più innovativa dal punto di vista del trattamento passivo in situ delle acque sotterranee contaminate. A partire dall’invenzione della tecnologia PRB nei primi anni ’90, i risultati raggiunti nella rimozione dei contaminanti sono stati straordinari, consolidandosi così come un’adeguata alternativa alla tecnologia “Pump-and-Treat” (Madzin et al. 2016).

Le barriere reattive permeabili sono state definite secondo USEPA (United States Environmental Protection Agency) come “una postazione di materiali reattivi nel sottosuolo progettati per intercettare un pennacchio di contaminante, fornire un percorso di flusso attraverso il mezzo reattivo e trasformare i contaminanti in forme accettabili dal punto di vista ambientale per raggiungere gli obiettivi di concentrazione di bonifica a valle della barriera” (Figura 1.4) (Faisal, Sulaymon, e Khaliefa 2018).

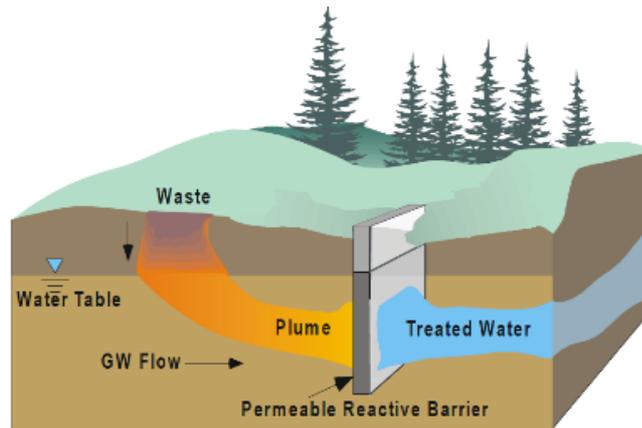


Figura 1.4 Esempio di plume contaminante trattato mediante una barriera reattiva permeabile (da Powell et al. 1998)

Il concetto di PRB implica la collocazione di un mezzo reattivo perpendicolarmente alla direzione di flusso delle acque sotterranee contaminate. Mentre il plume di contaminazione migra passivamente attraverso la barriera sotto l'influenza del gradiente idraulico naturale, i contaminanti reagiscono con il mezzo reattivo, con una trasformazione in composti meno dannosi e/o una immobilizzazione/fissaggio sui materiali reattivi (Obiri-Nyarko, Grajales-Mesa, e Malina 2014).

I meccanismi di decontaminazione delle acque sotterranee nel PRB possono essere classificati in tre categorie:

- I. La degradazione, cioè una decomposizione chimica o biologica dei contaminanti in composti innocui. Un esempio di degradazione chimica è l'ossidazione del ferro zero valente (ZVI);
- II. La precipitazione, che trattiene i contaminanti mediante immobilizzazione senza alterarne lo stato chimico. Ad esempio, aumentando il pH, alcuni metalli vengono ridotti e fatti precipitare sotto forma di solfiti o idrossidi;
- III. L'assorbimento, che trattiene i contaminanti per adsorbimento o complessazione. Anche in tal caso non viene alterato il loro stato chimico. I mezzi reattivi più usati a tal fine, per l'adsorbimento di composti inorganici e organici, sono il carbonio attivo granulare (GAC) e le zeoliti.

In molti casi, tuttavia, la bonifica delle acque sotterranee contaminate può essere ottenuta da due o più di questi processi che si svolgono contemporaneamente (Faisal, Sulaymon, e Khaliefa 2018).

Rispetto al classico sistema "P&T" i contaminanti vengono trattati senza scavo del suolo o pompaggio dell'acqua (estrazione). La risorsa sotterranea viene così conservata,

vengono minimizzati i consumi energetici (sfruttando il deflusso naturale della falda) e viene superato il limite delle sorgenti secondarie, calibrando il sistema sulla lenta cinetica di rilascio propria di alcune tipologie di contaminanti.

Inoltre, la tecnologia PRB favorisce l'unione tra la Messa In Sicurezza di Emergenza, la bonifica e la valorizzazione economica del sito e, da dati ricavati da sistemi già operativi, risulta evidente come nel lungo periodo vi siano dei grandi vantaggi economici. I costi di bonifica utilizzando i sistemi PRB risultano essere inferiori del 50% rispetto a quelli che si avrebbero utilizzando un sistema convenzionale "P&T". A ciò si aggiunge un'alta vita operativa del sistema pari a circa 10-20 anni, sebbene non si abbiano ancora sufficienti risultati sperimentali in questo senso (Majone et al. 2009; Simon, Meggyes, e Tünnermeier 2002).

1.4 Barriere Reattive Permeabili (PRB)

1.4.1 Tipologie e configurazioni di PRB

La condizione necessaria nella scelta del design di un sistema PRB è la sua capacità di catturare un determinato plume contaminante e di raggiungere l'obiettivo di bonifica stabilito in fase di progettazione. La selezione di una configurazione appropriata deve essere effettuata sulla base di una conoscenza specifica delle dimensioni del plume da trattare, da cui dipendono quelle del sistema (Naidu e Birke 2015). Inoltre, risulta molto importante la determinazione del tempo di permanenza richiesto e della velocità dell'acqua attraverso la barriera. L'effetto delle configurazioni del sistema sulle condizioni di flusso e sulle dimensioni del sistema può essere valutato come parte dello sforzo di modellazione.

Due diverse configurazioni sono attualmente in uso per applicazioni in campo su scala reale: le barriere di tipo "Funnel-and-Gate" (F&G) e quelle continue (CG) (Powell et al. 1998). In entrambi i casi, se la contaminazione si estende dal top al bottom del sistema acquifero (sulla verticale), come nel caso di contaminazione da DNAPL, i sistemi PRB sono costruiti in modo tale da occupare l'intero spessore dell'acquifero stesso (Figura 1.5 (h)); se invece il plume contaminante occupa solo la porzione più alta dell'acquifero, come nel caso di sorgente contaminante costituita da LNAPL o da un liquido volatile nella zona vadosa, non sarà necessario assicurare la barriera fino al bottom dello stesso (Figura 1.5 (i)) (Starr e Cherry 1994).

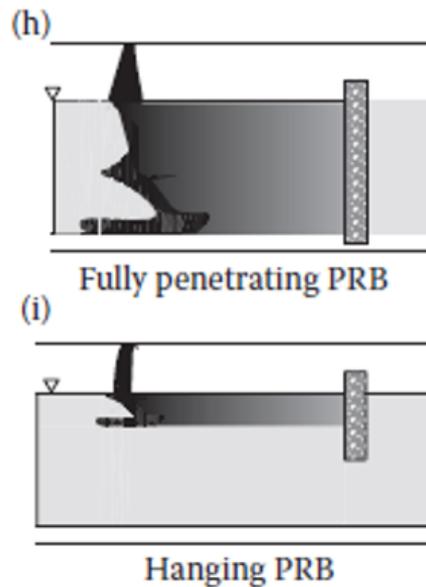


Figura 1.5 Profondità della barriera in caso di contaminazione da DNAPL (h) o LNAPL (i) (da Naidu e Birke 2015)

Quando si considerano i metodi di installazione e la configurazione del sistema è necessario prendere in considerazione altri fattori, anch'essi incidenti sul costo totale tra cui:

- La necessità di allontanare l'acqua, eventualmente presente, durante le fasi di scavo;
- Mezzi e costi per lo smaltimento delle acque sotterranee e del suolo;
- Valutazione dei rischi per la salute dei lavoratori (ad esempio, se si utilizza ferro granulare come materiale reattivo si introduce un pericolo associato all'esposizione a polveri);
- Interruzione delle attività del sito (Powell et al. 1998).

La recente revisione della letteratura dimostra che sono state realizzate diverse modifiche alle due configurazioni originali di PRB con l'introduzione di sistemi "trench-and-gate", "reaction vessels" e "caissons PRB". Tra i motivi principali di tali modifiche vi sono la volontà di utilizzare un design adatto alla geologia del sito, la possibilità di trattare una vasta gamma di contaminanti e la scoperta di materiali relativamente economici per la realizzazione della barriera (Obiri-Nyarko, Grajales-Mesa, e Malina 2014).

1.4.2 Barriera “Continuous Gate” (CG)

Le barriere reattive permeabili continue rappresentano le installazioni in campo più comuni (Figura 1.6). Il loro utilizzo risulta la migliore scelta progettuale per qualsiasi sito in cui siano ben comprese la geometria del flusso sotterraneo e del plume contaminante, e in cui non vi siano vincoli costruttivi (Naidu e Birke 2015).

Questo tipo di configurazione, se progettato e costruito correttamente, ha un impatto relativamente minimo sulle condizioni naturali di flusso delle acque sotterranee in un sito. Il design continuo non incorpora pareti a forma di imbuto, come nel caso della configurazione “F&G” e, pertanto, consente all'acqua di passare attraverso la barriera sotto il suo gradiente naturale e a una velocità molto simile a quella di flusso naturale. Di conseguenza, finché la conducibilità idraulica della falda acquifera è inferiore a quella della barriera, non dovrebbero verificarsi fenomeni di aggiramento da parte delle acque sotterranee contaminate. A tal fine, come per il design “F&G”, è preferibile intestare la barriera in strati impermeabili (Powell et al. 1998).

La sezione trasversale della barriera, solitamente di forma rettangolare, deve avere un'area almeno tale da comprendere le dimensioni verticale (altezza) e orizzontale (larghezza) del plume contaminante. Lo spessore, invece, riempito con ferro granulare o altro materiale reattivo, deve essere sufficiente per eliminare o ridurre la concentrazione di uno o più contaminanti presenti entro i limiti stabiliti (Powell et al. 1998). Poiché la lunghezza della barriera (nel senso trasversale al flusso) deve coprire l'intera larghezza del pennacchio, è richiesta una grande quantità di mezzo reattivo rispetto al sistema “F&G”. Di conseguenza, il costo del materiale reattivo può essere un fattore limitante sulla scelta del design continuo (Naidu e Birke 2015).

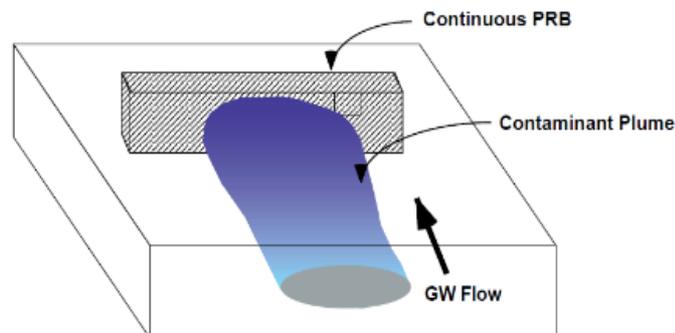


Figura 1.6 Plume contaminante catturato da un sistema PRB continuo (da Powell et al. 1998)

In linea generale, si consiglia di utilizzare un sistema a barriera continua quando il plume contaminante presenta un'estensione trasversale non eccessiva (Obiri-Nyarko, Grajales-Mesa, e Malina 2014).

1.4.3 Barriera “Funnel-and-Gate” (F&G)

Le barriere “F&G” sono costituite da una parte di “funnel”, cioè pareti a forma di imbuto, e da una parte di “gate”, cioè porta/e di trattamento (Figura 1.7). Le pareti, praticamente impermeabili, hanno la funzione di intercettare e far convergere il flusso della falda acquifera verso una o più porte di trattamento permeabili (reactive gates), in cui è contenuto il materiale reattivo (Powell et al. 1998).

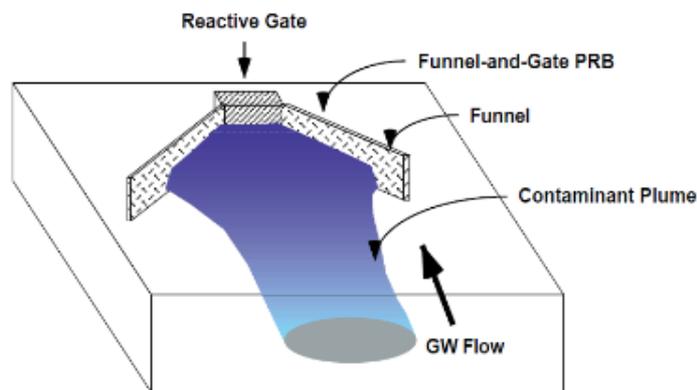


Figura 1.7 Sistema “F&G” a porta singola e plume contaminante intercettato (da Powell et al. 1998)

Questo tipo di configurazione offre al passaggio del flusso di falda una sezione trasversale minore rispetto al caso di barriera continua (zona reattiva), che si traduce in una velocità maggiore del flusso attraverso il gate di trattamento. Di conseguenza, per garantire un trattamento completo del plume contaminante risulta necessario aumentare lo spessore della zona reattiva, in modo tale da massimizzare il tempo di ritenzione nel gate (Richardson e Nicklow 2002).

Lo scopo principale del funnel è quello di contenere completamente il percorso del plume contaminante e impedirne la migrazione. È in genere costituito da palancole, muri di contenimento, o altro materiale preferibilmente calettato per almeno 1,5 m in uno strato impermeabile o a bassa permeabilità (argilla, bedrock, acquitardo), al fine di evitare che si verifichi flusso di acque sotterranee al di sotto del sistema.

Benché la forma del gate possa essere modulata in funzione della tecnica di costruzione impiegata, la tendenza è quella di realizzare porte di trattamento rettangolari.

Questo tipo di configurazione impone al flusso di falda di fluire attraverso una sezione trasversale, quella del gate, molto più piccola rispetto a quella della porzione di flusso catturata. Affinché venga rispettata l'equazione di continuità la velocità dell'acqua sotterranea all'interno della zona di trattamento sarà più alta di quella risultante dal gradiente naturale. In genere questa velocità è 2-5 volte superiore a quella di falda e dipende del rapporto tra la dimensione dell'imbuto e quella della zona di trattamento (solitamente tale rapporto è minore di 6) (Naidu e Birke 2015; Powell et al. 1998). Lo spessore delle celle reattive varia da pochi centimetri a uno o più metri, a seconda delle concentrazioni di contaminanti e delle condizioni del sito (Richardson e Nicklow 2002).

La permeabilità del materiale reattivo all'interno della zona di gate deve essere pari o superiore a quella della falda acquifera, per ridurre al minimo le variazioni del carico piezometrico. Contemporaneamente essere garantito un tempo di permanenza sufficiente tra il materiale reattivo e il contaminante per permetterne l'abbattimento entro i valori approvati in fase di progettazione.

La lunghezza complessiva del sistema dipende dal numero, dalla posizione e dalle dimensioni delle porte di trattamento e deve essere determinata mediante modellazione del flusso delle acque sotterranee. È necessario porre particolare attenzione durante le fasi di progettazione e costruzione alla zona di connessione tra la sezione a "imbuto" (impermeabile) e la sezione "gate" (permeabile), al fine di evitare il bypass delle acque sotterranee contaminate. Il punto importante quando si progetta un sistema "F&G" è che nessuna porzione delle acque contaminate riesca ad aggirare la zona di cattura del sistema, passando così completamente attraverso la zona reattiva per il trattamento. Il deflusso attraverso il "gate" può essere aumentato variandone la larghezza, la lunghezza, la conducibilità idraulica e la larghezza dell'imbuto (Powell et al. 1998).

1.4.4 Evoluzioni della tecnologia "F&G"

All'inizio degli anni '90, si riteneva che le configurazioni "F&G" e "CG", una volta installate nel sottosuolo, sarebbero state efficaci per diversi decenni anche senza manutenzione. Per questo motivo, si pensava che le barriere non richiedessero un facile accesso al materiale reattivo o alle acque sotterranee, ritenendo peraltro improbabile un funzionamento scorretto.

Durante il successivo sviluppo della tecnologia il design "F&G" è stato significativamente modificato in numerosi siti, in particolare in Europa, per affrontare

questioni sito-specifiche, come la gestione di un flusso eterogeneo di acque sotterranee o l'intercettazione di più pennacchi provenienti da fonti diverse.

Nel caso di siti che presentano una contaminazione molto estesa (plume con sezione trasversale molto lunga) o caratterizzata da una miscela di contaminanti, possono essere utilizzati rispettivamente sistemi a porte multiple poste in parallelo oppure a reattori multipli posti in serie, al fine di ottenere una ridondanza integrata (Figura 1.8). In quest'ultimo caso è necessario porre attenzione affinché le reazioni che avvengono nei reattori non interferiscano o si limitino a vicenda (Naidu e Birke 2015; Richardson e Nicklow 2002).

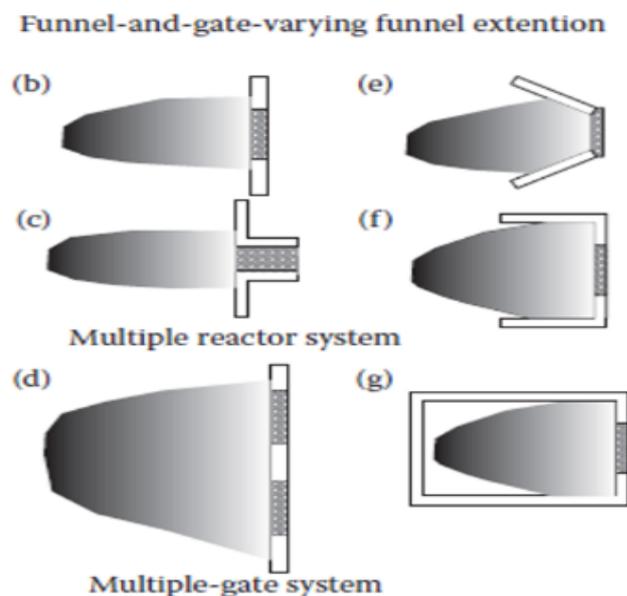


Figura 1.8 Differenti configurazioni del sistema "F&G" (da Naidu e Birke 2015)

Per eseguire un controllo più efficace, sia dal punto di vista del monitoraggio e sia della manutenzione, sono stati sviluppati sistemi "Drain-and-Gate" (D&G) o "Trench-and-Gate" (T&G), detti anche "Efficiently Controllable PRB" (EC-PRB). In tali sistemi *in situ* le acque sotterranee sono dirette verso uno o più reattori o "vessel" (contenitori) riempiti con materiali reattivi, oppure il convogliamento avviene attraverso l'utilizzo di drenaggi in ghiaia anziché di pareti "funnel" (Figura 1.9).

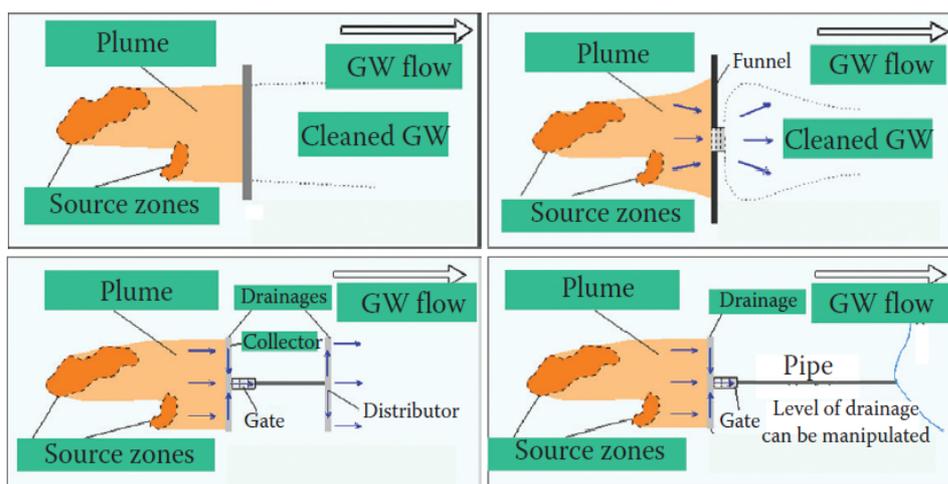


Figura 1.9 Confronto tra sistema “F&G” (in alto a sinistra), sistema “CG” (in alto a destra) e sistemi “EC-PRB” (in basso) (da Naidu e Birke 2015)

In Europa sono comuni i sistemi “D&G”, in cui il flusso delle acque sotterranee è diretto e controllato da drenaggio, tubi o persino da un pompaggio attivo. Le PRB europee sono per lo più di tipo ISV - In Situ Vessels, reattori interrati o cartucce rimovibili, direttamente collegati agli elementi di drenaggio e caratterizzati da un’alta facilità di accesso alle zone reattive. Quest’ultima caratteristica risulta molto utile per avere un certo grado di controllo sulla zona reattiva, che può essere ispezionata in caso di manutenzione e di eventuali malfunzionamenti (Naidu e Birke 2015).

1.4.4.1 Barriera “trench-and-gate” (T&G)

Le tecnologie “F&G” non risultano appropriate per la bonifica di acque sotterranee contaminate in caso di presenza di sedimenti a bassa permeabilità come quelli di origine glaciale, in quanto insorgono effetti di “mounding” (aggiramento) che forzano il flusso al di sotto e attorno alle pareti dell’imbuto.

La configurazione trench-and-Gate è un sistema di “F&G” adattato a queste tipologie di formazioni geologiche. Le modifiche rispetto al classico sistema “F&G”, riportate in Figura 1.10, includono l’aggiunta di trincee drenanti ad alta conducibilità idraulica lungo i bordi interni delle pareti impermeabili dell’imbuto, e di una galleria di re-infiltrazione ad alta permeabilità posta a valle della porta di trattamento.

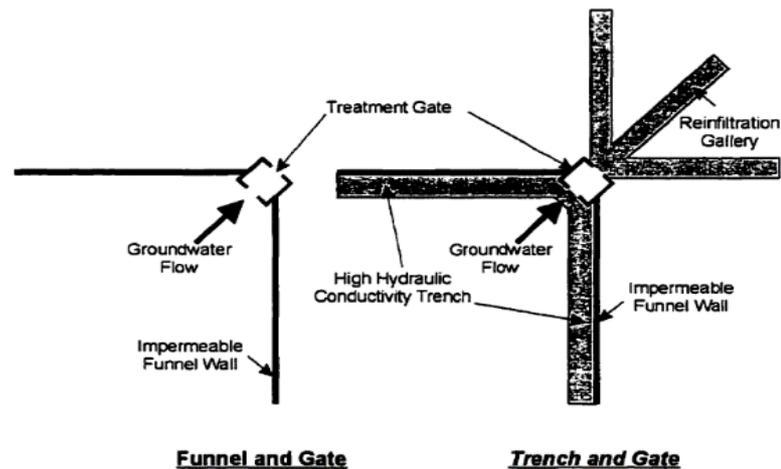


Figura 1.10 Differenze tra sistema “F&G” classico e il sistema “T&G” (da Bowles 1997)

Il flusso preferenziale delle acque sotterranee attraverso la struttura formata da trincee ad alta conducibilità idraulica impedisce l’effetto di “mounding” e induce una zona di cattura, sia in orizzontale sia in verticale, più grande dell’area della sezione trasversale dell’imbuto.

La combinazione di una parete a imbuto e di una trincea di drenaggio adiacente presenta alcuni vantaggi rispetto alle barriere tradizionali:

- Miglioramento del drenaggio della zona contaminata;
- Aumento della dimensione dell’area di cattura;
- Prevenzione di effetti indesiderati come l’aggiramento della barriera

Le acque contaminate catturate in questo modo possono essere trattate mediante biodegradazione o altre tecniche mentre scorrono attraverso il sistema.

Un prototipo di sistema “trench-and-gate” è stato installato con successo al “East Garrington Gas Plant, Alberta, Canada” (Bowles 1997).

1.4.4.2 Barriera “reaction vessels”

Il design della barriera “reaction vessels” è molto simile a quello della barriera “F&G” ma la porta di trattamento è sostituita con contenitori reattivi (reaction vessels). Il flusso delle acque sotterranee contaminate viene incanalato verso un recipiente di reazione attraverso un percorso preferenziale naturale o ingegnerizzato (Figura 1.11). Le acque contaminate entrano nel contenitore attraverso un tubo di aspirazione, posto sul lato del contenitore che intercetta il flusso di falda mentre l’acqua trattata viene rilasciata attraverso un tubo di scarico che sul lato opposto. I recipienti reattivi possono essere

sollevati per la manutenzione o la sostituzione del mezzo reattivo, in caso di perdita del proprio grado di reattività, permettendo un ripristino delle condizioni ottimali di esercizio. Il design del sistema “reaction vessels”, infatti, consente di indagare su eventuali problemi e di risolverli immediatamente per mantenere alte efficienze operative. Rispetto al tradizionale sistema “F&G” è richiesta la presenza sul sito di una struttura permanente o di una disposizione per il sollevamento dei contenitori reattivi (Naidu e Birke 2015; Powell et al. 1998).

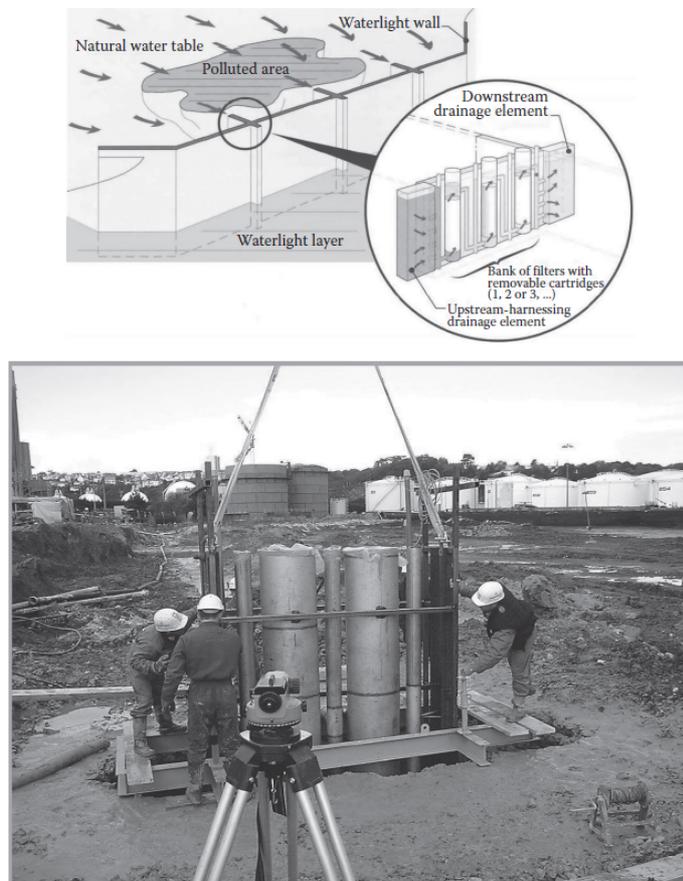


Figura 1.11 Esempio di “reaction vessels” con pannelli di drenaggio (da Naidu e Birke 2015)

1.4.4.3 Barriera con porte a cassoni “caisson PRB”

Il sistema PRB di tipo “caisson gate”, riportato in Figura 1.12, è caratterizzato dall’utilizzo di contenitori portanti, utilizzati per la protezione di scavi a profondità inaccessibili con un escavatore standard.

I cassoni sono realizzati con materiali strutturali comuni mentre le dimensioni della sezione trasversale possono essere di volta in volta modulate. Nel caso di cassoni

cilindrici, non è tuttavia economico inserire un cassone con un diametro maggiore di 2,5 m nel sottosuolo. Entrambe le estremità di un cassone sono aperte e sono posizionate nel terreno attraverso un martello vibrante. L'interno del cassone viene scavato utilizzando una grande coclea per fare spazio al mezzo reattivo e successivamente il cassone viene estratto. La fase di estrazione del cassone richiede particolare cura ed attenzione. In un sistema “F&G” di questo tipo è molto importante, inoltre, garantire una buona tenuta tra l’apertura del cassone e la parete impermeabile (Naidu e Birke 2015)

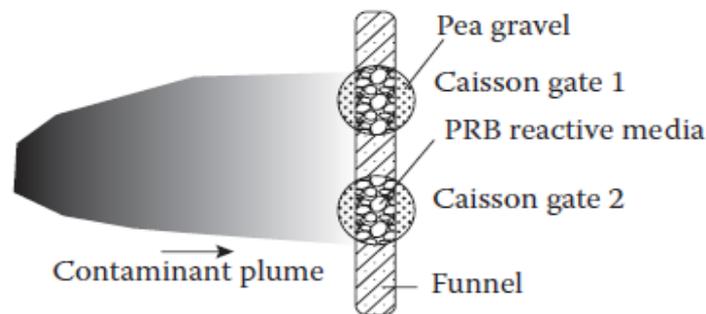


Figura 1.12 Tipologia di PRB “caisson gate” (da Naidu e Birke 2015)

1.5 Mezzi reattivi

Esiste un’ampia gamma di materiali che possono essere utilizzati per la rimozione dei contaminanti, la maggior parte dei quali è in grado di trattarne diverse tipologie. Il mezzo reattivo più comunemente utilizzato è il ferro zero valente (ZVI). Altre tipologie di materiali sono: carbone attivo granulare (GAC), zeolite, fango rosso, cenere volante, torba, fango attivo, foglie degli alberi, calcestruzzo riciclato, ghisa tagliuzzata, fibre d'acciaio da pneumatici, scorie di altoforno, polvere di scorie d'acciaio, polvere di basalto, cenere di carta, gusci di piante ed erba, carbone osseo, biomassa non vivente, pannocchie di mais, composti fosfatici, sabbia di fonderia di scarto, ecc.

Uno dei fattori importanti nella progettazione di un PRB efficiente riguarda la selezione del mezzo reattivo. La scelta del mezzo reattivo adatto dipende da alcuni fattori, vale a dire:

- Reattività;
- Stabilità;
- Disponibilità e costi;
- Prestazioni idrauliche;

- Compatibilità ambientale;
- Metodo di costruzione.

Nella scelta di un materiale reattivo un fattore importante è sicuramente rappresentato dal costo del materiale e dalla sua disponibilità. Per ridurre al minimo i costi delle PRB il materiale deve assicurare un alto grado di reattività e non deve essere prontamente solubile, garantendo quindi una persistenza per lunghi periodi di tempo. Inoltre, deve essere sempre disponibile a un costo basso/moderato. È importante che il materiale assicuri delle prestazioni idrauliche di alta qualità, riducendo al minimo i vincoli sul flusso delle acque sotterranee. Tale aspetto è legato alla dimensione delle particelle del mezzo reattivo, che non devono essere eccessivamente piccole e non devono avere una granulometria molto variabile, per evitare la formazione di ostruzioni tra gli spazi intergranulari. La dimensione delle particelle influisce anche sul metodo di costruzione. Infatti, quanto più fine è la dimensione delle particelle del mezzo, tanto più innovativo sarà il metodo di costruzione da utilizzare. I mezzi reattivi devono essere compatibili con l'ambiente del sottosuolo, ossia non devono causare reazioni chimiche con formazione di sottoprodotti dannosi quando reagiscono con gli inquinanti presenti nel plume contaminante. Infine, deve anche essere presa in considerazione la sicurezza dei lavoratori per quanto riguarda la movimentazione del materiale (Faisal, Sulaymon, e Khaliefa 2018; Obiri-Nyarko, Grajales-Mesa, e Malina 2014).

1.5.1 Ferro zero valente per la rimozione di solventi clorurati (ZVI o Fe⁰)

Il ferro zero valente è il mezzo reattivo più frequentemente utilizzato sia negli studi di laboratorio sia nelle applicazioni in campo. È stato impiegato per la prima volta nel trattamento delle acque sotterranee dall'Università di Waterloo (UW), Ontario, Canada, nel 1992, e ha dimostrato una forte efficienza nella rimozione di composti clorurati e nell'immobilizzazione di numerosi composti inorganici pericolosi, mediante reazioni redox e reazioni di precipitazione di anioni e cationi. Nelle varie applicazioni è stato utilizzato principalmente sotto forma di trucioli, graniglia, schiume, pellet, particolati, polveri, o come materiale di riempimento per calcestruzzo, con granulometrie comprese tra 0,25 e 2 mm e superficie specifica tra 0,5 e 1,5 m²/g. Sono state condotte molte ricerche per migliorare l'efficienza delle barriere a Fe⁰ mescolando il ferro zero valente, in diverse proporzioni, con altri mezzi porosi come sabbia, lignite, calcare e pomice, o utilizzando emulsioni di ZVI a nano e/o micro-scala per iniezioni in situ (NZVIs) (Faisal,

Sulaymon, e Khaliefa 2018; Obiri-Nyarko, Grajales-Mesa, e Malina 2014). L'aggiunta di sabbia silicea, ad esempio, evita il verificarsi di fenomeni di intasamento e canalizzazione dovuti alla precipitazione di fasi secondarie nel sistema Fe⁰-acqua contaminata (Komnitsas et al. 2007).

Il Fe⁰ agisce principalmente come riducente nella maggior parte dei sistemi, infatti è caratterizzato da un elevato potenziale di ossido riduzione (ORP) pari a -440 mV. Il tasso di rimozione dei contaminanti dipende in gran parte dalla dimensione del grano, dalla superficie specifica del ferro e dalle condizioni geochimiche prevalenti della falda acquifera (Meggyes e Simon 2000).

Nelle seguenti tabelle sono riportate le tipologie di contaminanti che possono essere trattate mediante barriere reattive permeabili a Fe⁰, quelle non trattabili e i composti di cui non è nota la trattabilità:

Tabella 1.3 Contaminanti trattabili mediante barriere reattive permeabili a Fe⁰ (da Di Molffetta e Sethi 2012)

<i>Composti organici</i>		<i>Composti inorganici</i>	
Metani	Tetraclorometano	Metalli in traccia	Nickel
	Triclorometano		Piombo
Etani	Esacloroetano	Contaminanti anionici	Uranio
	1,1,1-tricloroetano		Tecnezio
	1,1,2-tricloroetano		Ferro
	1,1-dicloroetano		Manganese
Eteni	Tetracloroetene	Contaminanti anionici	Selenio
	Tricloroetene		Rame
	Cis-1,2-dicloroetene		Cobalto
	Trans-1,2-dicloroetene		Cadmio
	1,1-dicloroetene		Zinco
	Cloruro di vinile		
	1,3-dicloropropene		
Propani	1,2,3-tricloropropano	Contaminanti anionici	Solfati
	1,2-dicloropropano		Nitrati
Altri	Esaclorobutadiene	Contaminanti anionici	Fosfati
	1,2-dibromoetano		Arsenico
	freon 113		
	N-nitrosodimetilammina		

Tabella 1.4 Contaminanti non trattabili mediante barriere reattive permeabili a Fe^0 (da Di Molfetta e Sethi 2012)

<i>Composti organici</i>	<i>Composti Inorganici</i>
Diclorometano	Cloro
1,2-dicloroetano	Perclorato
Cloroetano	
Clorometano	

Tabella 1.5 Composti di cui non è nota la trattabilità mediante barriere reattive permeabili a Fe^0 (da Di Molfetta e Sethi 2012)

<i>Composti organici</i>	<i>Composti inorganici</i>
Clorobenzeni	Mercurio
Clorofenoli	
Alcuni pesticidi	
PCB	

I primi studi sulla riduzione mediante ferro zero valente si sono concentrati principalmente sul trattamento di idrocarburi alifatici clorurati (TCE, PCE, VC e DCE). Dai primi esperimenti di laboratorio in sistemi batch si è ritenuto che la decontaminazione avvenga attraverso una reazione di riduzione diretta sulla superficie del metallo. Il processo di trasformazione complessivo, ancora valido, è rappresentato da una reazione redox (III) in cui il Fe^0 viene ossidato (I) e l'alifatico clorurato viene ridotto (II):



Nel frattempo, altri studi eseguiti hanno suggerito che la riduzione dei contaminanti si verifichi anche attraverso meccanismi di riduzione indiretta ad opera di prodotti di corrosione primaria (riduttori secondari), inclusi Fe^{II} strutturale e idrogeno atomico o molecolare, che sono stati identificati nel sistema Fe^0 - H_2O . Infatti, è stato dimostrato che la corrosione del ferro nell'intervallo di pH delle acque naturali (4-9) produca sempre la formazione di un film di ossido ostruttivo sulla superficie metallica, formato da prodotti corrosivi. Mentre il film si sviluppa, viene creata una struttura porosa simile a una spugna in cui le specie solubili (specie Fe^{II} e Fe^{III} , H^+ , H_2 , O_2) vengono assorbite (percolate) e/o intrappolate (co-precipitazione) e i vuoti generalmente riempiti con acqua (acqua dei

pori). Il processo di invecchiamento degli ossidi è solitamente accompagnato da disidratazione e conversione in strutture meno porose. Di conseguenza, il film di ossido può essere considerato come un materiale multistrato, la cui densità aumenta dalla superficie esterna del film verso il metallo (Figura 1.13) (Noubactep 2008).

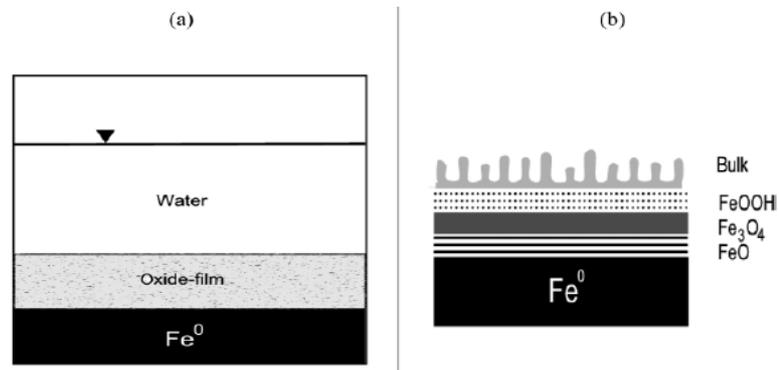


Figura 1.13 Struttura del sistema $Fe^0 - H_2O$ (a). Possibile struttura stratificata del film poroso (b) (da Noubactep 2018)

Considerando quindi che sia gli ioni Fe^{2+} e sia l'idrogeno non possano essere esclusi come potenziali contribuenti alla riduzione (riduttori secondari), sono state ipotizzate tre vie generali per la riduzione dei composti alifatici clorurati (in particolare il tetracloruro di carbonio) da ferro zero valente:

1. Il primo percorso (Figura 1.14 (A)) prevede il trasferimento diretto di elettroni dal ferro al composto alifatico clorurato (riduzione diretta).
2. La seconda via (Figura 1.14 (B)) prevede la riduzione degli ioni alifatici clorurati da parte di ioni Fe^{2+} disciolti o di superficie (riduzione indiretta) formati dall'ossidazione del ferro ad opera dell'acqua (nota anche come corrosione anaerobica):



3. La terza via (Figura 1.14 (C)) prevede la riduzione ad opera di idrogeno disciolto o di superficie (riduzione indiretta).

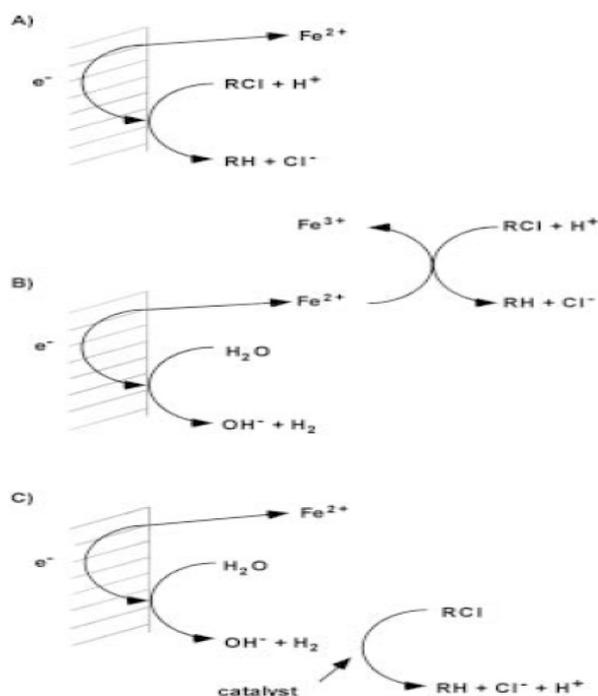


Figura 1.14 Schema rappresentante le vie per la dealogenazione riduttiva in sistemi Fe^0-H_2O (da Scherer et al. 2000)

Oltre ai riduttori secondari, esistono anche percorsi multipli per la riduzione degli alifatici clorurati (Scherer et al. 2000). Teoricamente, infatti, si giunge alla completa declorurazione del composto clorurato attraverso una serie di reazioni a catena che conduce alla formazione di alcani ed alcheni, passando per la generazione di composti intermedi, spesso tossici (ad esempio VC, c-DCE, acetilene). Tuttavia, tali reazioni di riduzione possono essere raggruppate in due meccanismi principali, riportati in Figura 1.15, cioè l'idrogenolisi (Equazione II) e l'eliminazione riduttiva (Di Molfetta e Sethi 2012).

Entrambe le vie comportano un trasferimento netto di due elettroni:

1. L'idrogenolisi comporta la sostituzione di un atomo di cloro con un atomo di idrogeno (ad esempio, riduzione di PCE a TCE)
2. L'eliminazione riduttiva comporta la rimozione di due atomi di cloro (sotto forma di Cl⁻) oppure di un atomo di idrogeno e uno di cloro, e la formazione di un doppio o di un triplo legame carbonio-carbonio (ad es. riduzione del PCE in dicloroacetilene) (Scherer et al. 2000).

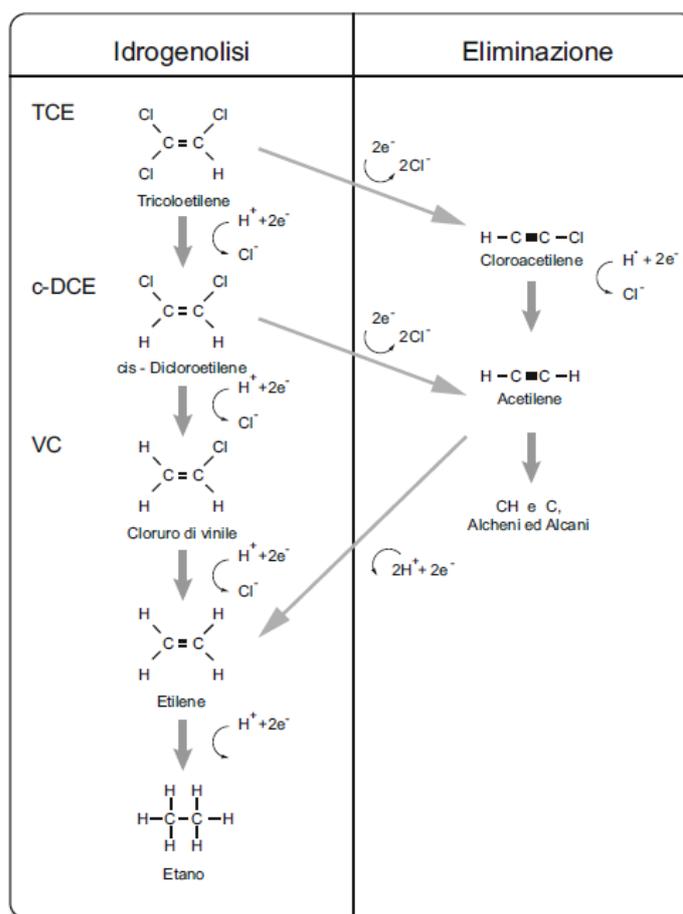


Figura 1.15 Percorsi principali di degradazione del TCE in una barriera reattiva permeabile a Fe^0 (da Di Molfetta e Sethi 2012)

L'idrogenolisi del TCE genera dei prodotti intermedi che si degradano con una velocità molto minore rispetto al TCE stesso, mentre quelli prodotti dall'eliminazione riduttiva vengono ridotti in modo più rapido. Le prove fornite da diversi studi hanno però dimostrato che la presenza di composti intermedi tossici è minimizzata, in quanto è il meccanismo di eliminazione riduttiva a prevalere durante un processo di degradazione; inoltre, la riduzione tende ad essere più efficiente all'aumentare del grado di alogenazione e di saturazione degli idrocarburi da trattare (Di Molfetta e Sethi 2012).

Risulta comunque chiaro che il processo di trasformazione sia rappresentato da una reazione superficiale che richiede uno stretto contatto tra il mezzo reattivo e il contaminante. Le reazioni redox superficiali comprendono una serie di processi fisici e chimici, ognuno dei quali può limitare il tasso di riduzione del contaminante da Fe^0 , tra cui:

- Trasporto di massa del contaminante disciolto da una soluzione ben miscelata in massa alla superficie;

- Adsorbimento del contaminante sulla superficie (ad es. formazione di precursori complessi o formazione di complessi superficiali);
- Trasferimento di elettroni (ET) dalla superficie al contaminante;
- Desorbimento del contaminante dalla superficie.

È importante notare che limitazioni al trasporto di massa possono insorgere nei PRB a Fe^0 a causa della diffusione intraparticellare attraverso lo strato di ossido altamente poroso che si forma sulla superficie del metallo. Le restanti tre fasi sono una serie di fasi di reazioni chimiche difficilmente distinguibili tra loro. In particolare, l'adsorbimento può influenzare il tasso di riduzione a causa della disponibilità limitata di siti a superficie reattiva. Sebbene sia difficile distinguere tra adsorbimento e trasferimento di elettroni (ET), il riscontro di una forte correlazione tra i tassi di riduzione degli alifatici clorurati e una varietà di misure di affinità elettronica, suggerisce che ET svolga un ruolo significativo nel processo di riduzione.

Come per la maggior parte delle reazioni superficiali, il tasso di riduzione da Fe^0 dipende dalla superficie specifica del metallo (ρ_a). Nella maggior parte dei casi, è stata osservata una relazione lineare tra le velocità di riduzione e la superficie specifica del ferro, anche se ci sono alcuni segnali che mostrano un comportamento uniforme in caso di alti carichi superficiali. Nel caso di una proporzionalità diretta tra le due variabili, può essere calcolata la velocità di reazione normalizzata per la superficie specifica (k_{SA}) dividendo la velocità di riduzione osservata (k_{obs}) per la superficie specifica del ferro (cioè, $k_{SA} = k_{obs}/\rho_a$). Tali costanti sono state utilizzate in un modello di advezione-dispersione monodimensionale allo stato stazionario, per prevedere la larghezza della barriera necessaria a raggiungere gli obiettivi di bonifica.

Sebbene gran parte del lavoro con Fe^0 si sia concentrato sugli alifatici clorurati, la ricerca è stata condotta anche sul trattamento di altre tipologie di contaminanti, come metalli pesanti, nutrienti (ad es. nitrati, fosfati e solfati), cloruri, pesticidi (ad esempio DDT, DDE e DDD) e rifiuti da munizioni, giungendo a risultati soddisfacenti (Scherer et al. 2000).

1.6 Applicazioni di PRB a Fe^0 in Europa

Per le PRB europee, che operano da un periodo compreso tra 2 e 10 anni è stata implementata un'analisi complessiva al fine di giungere a una previsione più accurata

delle prestazioni generali effettive e dell'affidabilità della tecnologia nel lungo periodo. I risultati, basati su progetti pilota o su scala industriale, sono stati forniti principalmente dal lavoro della rete tedesca di ricerca e sviluppo della tecnologia PRB "RUBIN", finanziata dal governo federale (BMBF), dalla rete britannica "SEREBAR" e da informazioni desunte da manuali e linee guida sui PRB di recente pubblicazione in Francia, Regno Unito e Germania (Birke et al. 2007).

Di seguito vengono presentate le principali applicazioni di sistemi PRB esistenti in Europa che utilizzano ferro zerovalente per la decontaminazione delle acque sotterranee. In particolare, vengono discusse le tipologie e le configurazioni dei sistemi utilizzati, il raggiungimento degli obiettivi di bonifica per i quali sono stati implementati e le eventuali limitazioni riscontrate durante il funzionamento.

1.6.1 Irlanda del Nord

Belfast

La barriera permeabile di Belfast, realizzata nel 1994, rappresenta la prima applicazione della tecnologia PRB in Europa su scala reale e risulta, inoltre, il primo sistema ad utilizzare una camera di reazione interrata. È stata realizzata nel contesto di un vecchio sito industriale che era utilizzato per la fabbricazione di componenti elettronici. Tale sito rappresentava un'intensa, ma localizzata, sorgente contaminante a causa delle storiche fuoriuscite di solventi clorurati verificatesi durante la sua attività. Il principale contaminante riscontrato nel sito è stato il TCE, con picchi di concentrazione registrati di 390 mg/L.

Il progetto iniziale è stato pensato per soddisfare specifici vincoli del sito originale. La geologia e la posizione del sito hanno infatti posto una serie di restrizioni per la progettazione del reattore. La configurazione finale del reattore in situ prevedeva l'ingresso verticale del flusso di falda da trattare, in un contenitore cilindrico in acciaio di 12 m di altezza e 1,2 m di diametro, riempito con limatura di ferro. Il reattore è stato posto in un ampliamento nella parete di "funnel", realizzata in cemento-bentonite e con conducibilità idraulica pari a $< 10^{-9}$ m/s, utilizzata per incanalare il flusso verso il reattore stesso. Questo design ha permesso di posizionare il reattore tra la zona di contaminazione e il confine del sito, che risultavano molto vicine tra loro. La direzione del flusso verticale all'interno del reattore assicurava la saturazione dell'intera profondità del letto di ferro qualunque fosse la variazione stagionale del livello delle acque sotterranee, tendendo a

omogeneizzare il flusso sia in termini di concentrazione sia attraverso l'area della sezione trasversale del reattore. A causa della permeabilità e dell'eterogeneità relativamente basse del suolo adiacente, è stato deciso che il flusso verso il reattore dovesse essere raccolto attraverso un collettore ad alta permeabilità posto a monte e che a valle del reattore, ci dovesse essere un elemento con caratteristiche simili per la redistribuzione del flusso.

Il reattore è stato dotato di punti di campionamento a intervalli di 1,5 m in tutta la profondità del letto di ferro in modo da poterne monitorare le prestazioni. Sono stati inoltre installati punti di monitoraggio in prossimità del collettore e del distributore. In un ambiente privo di ossigeno, la limatura di ferro a contatto con l'acqua produce idrogeno. Tale elemento è stato scaricato dal reattore attraverso un tubo di sfiato dotato di un parascintille (arrestatore di fiamma). Il reattore ha funzionato come previsto e si è verificata una sostanziale riduzione della sorgente e dell'estensione del pennacchio contaminante a valle (Naidu e Birke 2015).

1.6.2 Germania

Bernau

Il sistema PRB di Bernau, finanziato da "RUBIN", è stato realizzato nel 2001 presso un ex impianto di lavaggio a secco dell'ex esercito sovietico. Si tratta di un'applicazione a scala pilota, di tipo "EC-PRB" (Efficiently Controllable), funzionante parzialmente in modo attivo per il sollevamento, mediante pompaggio, delle acque sotterranee. Il sistema è composto da una singola cella reattiva di forma rettangolare, adiacente alla superficie del suolo, accessibile dall'alto e dotata di 18 "vessel" cilindrici realizzati in cemento armato (3 file ognuna costituita da 6 vessel). In ognuno dei "vessel" reattivi è contenuto ferro zero valente (ZVI) per il trattamento di alte concentrazioni di cVOC in due falde acquifere (75-350 mg/L TCE). Per eseguire un controllo sulla lunghezza del flusso da trattare e sui tempi di permanenza all'interno del sistema reattivo, è possibile far funzionare i reattori in serie o in parallelo.

L'implementazione di questa barriera ha consentito un costante raggiungimento di alti tassi di degradazione, superando la soglia del 99% per quanto riguarda la rimozione del TCE, ma è stata riscontrata una bassa riduzione del cis-DCE, che può essere risolta con un successivo trattamento (adsorbimento) su carbone attivo. Durante il suo funzionamento si è inoltre verificato un intasamento temporaneo del letto di ferro per precipitazione minerale e produzione di gas (N_2 e H_2), ma il pieno controllo e l'agevole

accessibilità al sistema hanno consentito un'identificazione relativamente facile e rapida dei problemi e la gestione di soluzioni efficienti (Naidu e Birke 2015).

Bitterfeld

La barriera reattiva permeabile di Bitterfeld è stata installata nel 1999, nel sito di prova denominato "SAFIRA". È una barriera di tipo "EC-PRB" (Efficiently Controllable) che sfrutta il pompaggio attivo per incanalare il flusso verso "vessel" reattivi in situ. I contenitori reattivi sono disposti in 5 pozzi caratterizzati da un diametro di 3 m e da una profondità di 32 m.

Tale sistema non è stato progettato principalmente per una completa bonifica della falda acquifera locale, ma per testare nuovi approcci e materiali reattivi riguardanti miscele complesse di inquinanti. Tra il 1999 e il 2004 sono stati testati diversi materiali reattivi e processi di decomposizione per il trattamento di cVOC e altri CHC (in particolare aromatici clorurati) presenti all'interno della falda locale. Attraverso la combinazione del processo di attenuazione naturale (NA) con carbone attivo granulare (GAC) e la combinazione potenziata di NA, ultrasuoni, palladio, ZVI e GAC, sono stati raggiunti buoni risultati che hanno delineato una degradazione parzialmente riuscita dei principali contaminanti (Naidu e Birke 2015).

Rheine

Il sistema PRB di Rheine è stato installato, su scala pilota, nel 1998 a circa 400 m a valle di un ex impianto di lavaggio a secco. Si tratta di una particolare barriera continua (CRB) costruita utilizzando l'installazione a cassone, composta da una singola fila di pozzi sovrapposti, di diametro pari a 0.9 m, riempiti con ZVI. Presenta una lunghezza di 22.5 m, uno spessore compreso tra 0,6-0,9 m e una profondità di circa 6 m, ed è stata implementata per il trattamento di cVOC, in particolare PCE.

In tale applicazione sono stati impiegati due tipologie di ferro zero valente differenti, poste in due segmenti separati da un pozzo riempito di cemento: il lato destro (visto da monte) è stato caricato, per una lunghezza di 10 m, con 69 tonnellate di ferro granulare "Gotthart-Maier" mescolato con ghiaia fine, con un rapporto in volume 1:2 (34,5 t ciascuno di ferro e ghiaia); sul lato sinistro, invece, sono state applicate 85 tonnellate di "spugna di ferro-ReSponge®" per una lunghezza di 12.5 m, fornite dalle acciaierie "ISPAT" (ora Mittal Steel), Amburgo, Germania.

Il monitoraggio a lungo termine delle prestazioni di questo sistema ha rappresentato una parte importante della missione della rete “RUBIN”. Sono state eseguite regolari campagne di monitoraggio approfondite per 12 anni (2000 fino al 2012), incluso il carotaggio dei due tipi di ZVI e la modellizzazione delle acque sotterranee, per determinare le prestazioni e prevedere l'effetto a lungo termine.

La concentrazione di PCE è risultata pari a circa 10.000 µg/L nel 1998 e, nel 2012, sono state ancora registrate concentrazioni residue pari a circa 2000 µg/L. Questo perché i risultati del monitoraggio hanno dimostrato un'alta prestazione della sezione della barriera con ferro “ReSponge®”, con un'efficienza di degradazione complessiva > 99,5% e un grado di reattività rimasto quasi inalterato durante tutto il periodo monitorato. Contrariamente, però, la sezione contenente la miscela di ferro “Gotthart-Maier” e ghiaia fine ha mostrato una riduzione significativa della reattività già solo dopo sei mesi dall'installazione; la sua efficienza di degradazione per il PCE è risultata inizialmente > 98% e pari a circa l'80% un anno dopo l'installazione. Da allora, le prestazioni hanno raggiunto un livello relativamente stabile, variando tra il 70% e il 90%.

L'efficienza di rimozione del sistema è risultata quindi inferiore rispetto alle aspettative, considerando le proprietà note dei materiali utilizzati e gli esperimenti in colonna condotti prima dell'applicazione del PRB su scala pilota. Le possibili ragioni di tale fallimento includono il bypass del flusso, una passivazione rapida o problemi di costruzione, in particolare l'eventuale presenza di strati di ghiaia con solo piccole quantità di riempimento di ferro (Naidu e Birke 2015).

1.6.3 Svizzera

Willisau

La barriera reattiva permeabile di Willisau è stata realizzata, su scala industriale, nel 2004 per la rimozione di Cr^{VI}. La barriera è di tipo continuo sospeso, ma invece di una barriera continua convenzionale, questo PRB è costituito da pozzi trivellati di grande diametro installati in file non sovrapposte: una fila singola per concentrazioni di Cr^{VI} più basse e una fila doppia per concentrazioni più elevate. I fori sono riempiti con ZVI miscelato con ghiaia per prevenire la precipitazione di fasi secondarie nello spazio poroso. Il trattamento del Cr^{VI} (fissazione chimica riduttiva) avviene sia all'interno dei fori sia nel pennacchio di Fe (II) disciolto, generato a valle della barriera.

Il monitoraggio ha fornito, per oltre 3 anni, prove della mobilitazione, del trasporto e del comportamento dei contaminanti nella falda acquifera. Gli esperimenti con traccianti hanno rivelato un regime idrologico piuttosto complesso su scale diverse, complicando le prestazioni del PRB. I risultati dell'ampio set di dati idro-geochimico 3D mostrano che la doppia fila di cilindri si è dimostrata efficiente per la rimozione Cr^{VI} mentre, da parte della fila singola, la decontaminazione non è risultata abbastanza efficiente a causa dell'insufficiente sovrapposizione laterale dei cilindri e della dissoluzione dei pennacchi di Fe (II).

In generale, la bassa quantità di fasi secondarie precipitate osservate nello spazio poroso del materiale reattivo ha ridotto il rischio di intasamento del sistema e ha suggerito una longevità favorevole della barriera. I fattori limitanti per il funzionamento a lungo termine sono la disponibilità e l'accessibilità del Fe (II) all'interno dei cilindri e la concentrazione all'interno del plume di Fe (II) generato (Naidu e Birke 2015).

1.6.4 Danimarca

Vapokon

La barriera reattiva permeabile di Vapokon (applicazione su scala industriale) è stata realizzata nel 1999 e presenta una configurazione “F&G” con un sistema di drenaggio aggiuntivo, posto a monte della barriera, per ridurre la portata delle acque sotterranee attraverso la barriera stessa. La geometria della barriera è caratterizzata da un imbuto lungo 122 m, un “gate” di lunghezza 15,2 m, una profondità di 0,6 m e uno spessore pari a 9,1 m. Tale sistema utilizza ZVI (tipologia/marchio: Connelly, Chicago, USA) per il degrado di cVOC (principalmente TCA, TCE e PCE).

I risultati del monitoraggio in 4 anni di attività hanno indicato un'efficace rimozione dei cVOC compresa tra il 92,4% e il 97,5%. Tuttavia, la continua perdita di porosità dovuta alle precipitazioni minerali è stata identificata come un problema significativo, date le elevate concentrazioni di calcio, che possono ridurre significativamente le prestazioni idrauliche del PRB e di conseguenza limitare la sua longevità a soli circa 10 anni. Una dettagliata campagna di monitoraggio durata 7,5 anni dalla realizzazione della barriera, ha mostrato un tasso di rimozione molto elevato (> 99%) per i cVOC più importanti (PCE, TCE e 1,1,1-TCA). Tuttavia, si è verificata una significativa formazione di cis-DCE all'interno della barriera e la rimozione complessiva di tale contaminante (\approx 80%) è risultata insufficiente. A valle della barriera, infatti, sono state registrate

concentrazioni di cis-DCE non accettabili dal punto di vista normativo e risultavano necessarie ulteriori azioni correttive. Sono state quindi proposte delle soluzioni per ovviare a tale problema. Una di queste prevedeva l'installazione di un altro PRB a valle di quello esistente (trattando solo il pennacchio molto stretto di cis-DCE) considerando che, date le alte concentrazioni di cis-DCE, era necessaria una barriera relativamente spessa per soddisfare i limiti obiettivo di 10 µg/L. Un'altra opzione, invece, era rappresentata dal potenziamento del meccanismo di attenuazione naturale (NA), aumentando la presenza di batteri degradanti il cis-DCE (Dehalococcoidi) nella falda acquifera a valle (Naidu e Birke 2015).

1.6.5 Italia

Avigliana

Il sistema PRB di Avigliana rappresenta la prima applicazione su scala reale in Italia. Realizzato nel 2004, è stato progettato per far fronte a una contaminazione caratterizzata da idrocarburi clorurati, in particolare TCE (concentrazioni massime di 130 µg/L) e cis-DCE (concentrazioni massime di 135 µg/L), in una falda acquifera non confinata, provocata dall'utilizzo passato del sito come discarica industriale per lo smaltimento di rifiuti provenienti da fabbriche di lavorazione dei metalli. È stata eseguita un'analisi dettagliata della valutazione del rischio (livello 3) che ha portato a un obiettivo di bonifica di 30 µg/L per i composti alifatici clorurati cancerogeni totali.

La barriera reattiva permeabile progettata per la bonifica di questo sito è del tipo "Continuous Gate" e presenta una lunghezza di 120 m, una profondità di 13 m e uno spessore di 0,6 m. L'installazione della barriera è stata realizzata utilizzando una gru cingolata dotata di una benna idraulica per lo scavo della trincea e una sospensione di "gomma di guar" per sostenere le pareti, fino al riempimento con ZVI. In particolare, la costruzione è stata eseguita per mezzo di 17 pannelli la cui lunghezza media era di 7 m. La scelta di procedere mediante pannelli è stata una misura di sicurezza per minimizzare la perdita di scavo, nel caso in cui i biopolimeri si degradassero prematuramente, compromettendo così la stabilità della trincea. Le prestazioni di questa tecnica sono state eccezionali permettendo l'installazione del PRB in 7 giorni, con una produttività media dello scavo e delle operazioni di riempimento di circa 18 m²/h.

Ogni pannello è stato riempito con ferro zero valente che è stato fornito da "Gotthart Maier Metallpulver GmbH" (Rheinfelden, Germania), per un quantitativo totale di 1700

tonnellate. Il materiale, privo di oli e altre impurità, è caratterizzato da un contenuto di ferro superiore al 90% in peso e un contenuto di carbonio inferiore al 4%. L'85% del ferro presentava una dimensione delle particelle compresa tra 0,25 e 3 mm e tutto il materiale era inferiore a 5 mm. Gli altri parametri caratteristici del ferro, quali porosità, conducibilità idraulica, densità apparente, superficie specifica, sono stati determinati e certificati da I.M.E.S.. Per aumentare l'efficienza di degradazione, il ferro è stato miscelato con sabbia (rapporto di 5:1) e le proporzioni delle due componenti sono state controllate da relazioni peso-volume e con test di separazione magnetica (Di Molfetta e Sethi 2006).

Il monitoraggio del PRB, iniziato nel novembre 2005, mirava a garantire che il pennacchio venisse adeguatamente catturato e trattato e che le concentrazioni dei contaminanti bersaglio (e di qualsiasi sottoprodotto) a valle della barriera fossero inferiori agli obiettivi di bonifica. I risultati, raccolti tra il 2005 e il 2007, hanno mostrato che le concentrazioni in uscita erano al di sotto del limite di 30 µg/L dei composti cancerogeni totali; infatti, gli idrocarburi alifatici clorurati cancerogeni (CAH) erano al di sotto dei livelli di rilevazione in quasi tutti i campioni di acqua prelevati da pozzi posti a valle della barriera. I sottoprodotti di reazione (VC, 1,1-DCE e 1,2-DCE) erano quasi assenti sia all'interno sia a valle del PRB, verificando che la barriera fosse in grado di eseguire un processo di dealogenazione completo. D'altro canto, il campionamento delle acque sotterranee ha riscontrato un forte esaurimento del solfato e le più alte concentrazioni di metano ($\text{CH}_4 > 5000 \text{ µg/L}$) registrate in un sito PRB a Fe^0 . Ciò era dovuto all'intensa attività microbica dei riduttori di solfati e dei metanogeni, la cui proliferazione era probabilmente stimolata dall'utilizzo della "gomma di guar" applicata come fluido stabilizzante durante lo scavo della barriera. I risultati di alcuni "Slug Test" eseguiti all'interno della barriera, hanno dimostrato un forte calo della conducibilità idraulica, con una diminuzione di due ordini di grandezza rispetto al valore previsto. Ciò può essere attribuito al "biofouling" e/o all'accumulo di metano all'interno del materiale reattivo. Questa esperienza suggerisce che quando si utilizza un biopolimero stabilizzante, bisognerebbe eseguire in anticipo i test in colonna a lungo termine con un'iniziale inoculazione batterica e dosaggio del substrato organico, per prevedere gli effetti dell'eccessiva crescita batterica e della generazione di gas (Naidu e Birke 2015).

2 Sito oggetto di studio

Nel presente capitolo vengono fornite alcune informazioni relative al sito oggetto di studio dal punto di vista stratigrafico, idrogeologico e della contaminazione riscontrata. Successivamente vengono discusse la tecnologia scelta per la bonifica delle acque sotterranee e il dimensionamento delle unità del sistema PRB progettato.

Tutte le informazioni contenute in questo capitolo sono state fornite da una serie di prospezioni, analisi di laboratorio e prove in campo, eseguite in fase di progettazione, che risultano indispensabili per la costruzione del modello di flusso delle acque sotterranee (discussa nel Capitolo 3).

L'area oggetto di studio, rappresentata in Figura 2.1, di proprietà dello stabilimento X, è posta all'interno di un polo industriale, caratterizzato negli scorsi decenni da intense attività antropiche.



Figura 2.1 Mappa di base del sito di interesse. Area di proprietà dello stabilimento X (nel cerchio), in "blu" il mare (da Autocad)

2.1 Caratterizzazione geologica

Attraverso i sondaggi seguiti in fase di progettazione nell'area di interesse, è stata ricostruita la seguente successione stratigrafica:

Strato 1 – Materiali di riporto

Il primo strato è caratterizzato da una copertura artificiale di riporto costituita da terreni e materiali calcarei e calcareniti a pezzatura molto variabile in matrice sabbiosa. Tale strato risulta poco addensato e presenta una profondità da piano campagna variabile da 0,0 m a 0,3-3 m da p.c. (spessore medio pari a circa 1,6 m).

Strato 2 – Limi sabbiosi con inclusi ciottoli calcarenitici

Il secondo strato è rappresentato dalla presenza di terreni alluvionali, in particolare limi sabbiosi e sabbie limose, con inclusi ciottoli, ghiaie e blocchi calcarenitici in matrice limoso-sabbiosa. La profondità da piano campagna di tale formazione varia da 0,6 m ad altre 9,0 m da p.c. (spessore medio > 4 m).

Strato 3 – Calcareniti organogene

Al di sotto del precedente strato è spesso presente un livello di calcareniti organogene, tenere e fratturate, che inglobano o si presentano irregolarmente alternate a livelli di sabbie mal cementate. Il livello di tale formazione, ove presente, varia da 2,0 – 7,0 m a 3,8 – 7,5 m da p.c..

Strato 4 – Argille giallastre

Il quarto strato è rappresentato da una formazione di argille giallastre compatte, caratterizzata da una bassa permeabilità e il cui spessore medio raggiunge circa i 2 m alle profondità investigate. Questo strato risulta molto alterato e irregolare, ed è presente a profondità da piano campagna differenti in base alla zona investigate, variando da un minimo di 3,7 m ad un massimo di 12 m da p.c..

Strato 5 – Argille grigio-azzurre

L'ultimo strato rinvenuto è rappresentato da un secondo livello di argille, praticamente impermeabili, senza tracce di stratificazione. Tale livello è presente, nei sondaggi eseguiti, a profondità che variano da 4,7 m a 13,6 m da p.c..

2.2 Caratterizzazione idrogeologica

Dal punto di vista idrogeologico, invece, sono stati distinti due corpi acquiferi principali: uno superficiale freatico e un acquifero calcareo – calcarenitico.

La prima formazione, contenuta nel complesso litologico costituito dallo strato 2 e 3 (limi sabbiosi e calcareniti), è sostenuta alla base dalle argille impermeabili (strato 4 e

strato 5). La soggiacenza, oltre che dalle caratteristiche litografiche del sito, è influenzata anche dalle condizioni meteorologiche locali, variando mediamente da circa 2,0 m a 8,0 m circa da p.c. in funzione della ricarica superficiale data da eventi meteorici (da 2 a 4 m da p.c. nell'area di interesse). Il deflusso delle acque sotterranee risulta abbastanza regolare e diretto verso Est ed Est-Sud Est, in direzione del mare. Il gradiente idraulico tende a diminuire lungo tale direzione, passando da valori superiori a 0,01 (estremo settore sud-occidentale) a valori inferiori a 0,003 (settore orientale del sito). Lo spessore saturo del corpo acquifero è mediamente basso, circa 2,5-3 m, con punte di 6-8 m nel settore sudorientale. La profondità del basamento argilloso, benché localmente variabile, risulta in genere maggiore da Ovest verso Est e da Nord verso Sud. Attraverso l'esecuzione di prove in situ (Lefranc, Slug Test, Recovery test) è stata stimata una conducibilità media " K_m " dei litotipi costituenti l'acquifero pari a $2,9 \cdot 10^{-5} m/s$. Si sottolinea infine che le acque della falda superficiale, a causa delle modeste potenzialità idriche (alimentazione principalmente meteorica) e del suo contatto diretto verso Est con la fascia costiera (fascia di transizione delle acque salmastre di intrusione marina), non risultano sfruttate né sfruttabili per alcun tipo di utilizzo.

L'acquifero calcareo è invece presente al di sotto dei due livelli argillosi impermeabili e contiene una falda caratterizzata da una produttività maggiore rispetto a quella superiore. Il suo livello piezometrico è stato riscontrato a una profondità che varia da 3 m a circa 15 m da p.c..

2.3 Caratterizzazione idrochimica della contaminazione

Dal punto di vista della contaminazione, le diverse pressioni generate all'interno del contesto dello stabilimento X, hanno generato nel tempo un forte inquinamento delle matrici ambientali. In particolar modo, l'acqua di falda risulta caratterizzata da una intensa contaminazione organica, principalmente da composti organo clorurati. In Tabella 2.1 sono riportati i valori delle concentrazioni massime misurate per i principali contaminanti riscontrati (PCE, TCE, 1,2-DCE, 1,2-DCA, CV) in due anni differenti, il 2003 e il 2019, e i rispettivi limiti normativi contenuti nel D.M. 471/99 (invariati nel D.lgs. 152/2006):

Tabella 2.1 Concentrazioni massime rilevate e concentrazioni limite

Contaminante	C _{max,2003} (µg/L)	C _{max,2019} (µg/L)	C _{lim} (µg/L)
1,2-DCE	50.000	47.000	60
1,2-DCA	300.000	34.000	3
VC	20.000	38.000	0,5
TCE	5.000	2.900	1,5
PCE	30.000	5.500	1,1

Il contaminante presente in quantità maggiore nel 2003 è risultato il 1,2-DCA, la cui concentrazione, rilevata nello stesso piezometro, appare diminuita di un ordine di grandezza nel 2019, probabilmente a causa di fenomeni di attenuazione naturale.

2.4 Tecnologia scelta per la bonifica

In fase di progettazione sono state studiate diverse tecniche di bonifica per far fronte al tipo di contaminazione riscontrato nell'area di interesse. Al termine delle analisi eseguite, la soluzione ritenuta più idonea per il risanamento della falda acquifera è risultata l'implementazione di una Barriera Reattiva Permeabile (PRB) riempita con Fe⁰.

In particolar modo, è stato scelto di utilizzare una barriera di tipo "Funnel-and-Gate" caricata con uno specifico reattivo, *KEOPS™*, brevettato dalla società francese "Soletanche Bachy", leader europeo nella progettazione e realizzazione di barriere permeabili reattive.

Il processo Keops® fornisce un efficiente soluzione per il trattamento di solventi clorurati disciolti nelle acque sotterranee. Esso deriva dalla combinazione di 2 metodi originali e brevettati:

- Il metodo "*Panneau-drain®*", che consente l'installazione di filtri dotati di cartucce facilmente rimovibili;
- L'uso di ferro zero valente dopato con catalizzatori (metalli preziosi), con un'efficienza per la riduzione di solventi clorurati circa quindici volte superiore al solo Fe⁰.

A differenza del classico utilizzo del ferro zero valente, questo reattivo è caratterizzato dalla presenza addizionale di un idoneo catalizzatore che garantisce un notevole incremento delle cinetiche degradative permettendo una maggiore flessibilità nella scelta della granulometria del reattivo (Figura 2.2).

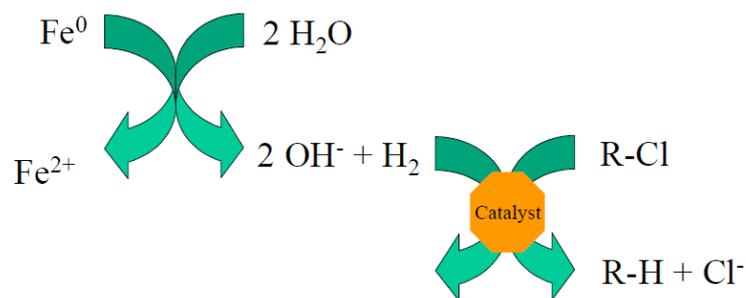


Figura 2.2 Rappresentazione della reazione di dechlorurazione catalitica KEOPS™

Essendo il reattivo di dechlorurazione catalitica KEOPS™ un prodotto commerciale brevettato, non risulta possibile fornirne le esatte caratteristiche chimiche e fisiche; l'unica informazione disponibile sul reattivo riguarda la sua composizione generica, rappresentata da una miscela di graniglia di ferro zerovalente e diversi catalizzatori (principalmente palladio), di granulometria compresa tra circa 7 e 10 mm, caratterizzata da una conducibilità idraulica (k) di circa 10^{-3} m/s e porosità (n) pari a 0.35.

L'esecuzione di test di laboratorio sui campioni di contaminanti rilevati nell'area d'interesse (concentrazioni rilevate nel 2003, Tabella 2.1), hanno permesso di stimare i tempi di dimezzamento della concentrazione iniziale dei contaminanti riscontrati a contatto con il reattivo KEOPS™ (Tabella 2.2).

Tabella 2.2 Tempi di dimezzamento dei solventi clorurati riscontrati in falda

Composto	Tempo di dimezzamento (min)
Cis-1,2 DCE	98 ± 35
1,2 DCA	277 ± 86
CV	122 ± 38
TCE	89 ± 32
PCE	172 ± 57

Il contaminante con tempo di dimezzamento più elevato, pari a circa 277 min, è risultato il 1,2 dicloroetano (1,2 DCA). Questo alto tempo di dimezzamento è imputabile all'efficacia del trattamento di dechlorurazione catalitica sugli etani clorurati, che risulta piuttosto lento.

Le unità di trattamento della barriera sono state dimensionate in via cautelativa in funzione di tale contaminante al fine di garantirne un abbattimento il più completo possibile. Gli altri composti, caratterizzati da una cinetica di degradazione più veloce, raggiungeranno percentuali di abbattimento maggiori rispetto a quella ottenuta per il 1,2

DCA. A causa delle alte concentrazioni rilevate non è stato ritenuto idoneo, sia tecnicamente sia economicamente, il raggiungimento dei restrittivi limiti normativi mediante il solo trattamento di dechlorurazione. È stato posto come obiettivo un abbattimento dell'80-90% della contaminazione mediante dechlorurazione catalitica, con un post trattamento su carbone attivo per consentire il completo rispetto dei limiti di legge.

2.4.1 Dimensionamento delle opere

Il dimensionamento del sistema PRB è stato eseguito sulla base dei dati ottenuti da test di laboratorio di trattabilità delle acque di falda e dalla modellazione matematica del flusso di falda. A seguito dei risultati ottenuti, il sistema PRB selezionato è un sistema del tipo “Funnel-and-Gate” caratterizzato da una forma lineare di tipo a “L”, posizionato all’interno del sito produttivo come in Figura 2.3 e la cui planimetria è riportata in Figura 2.4.

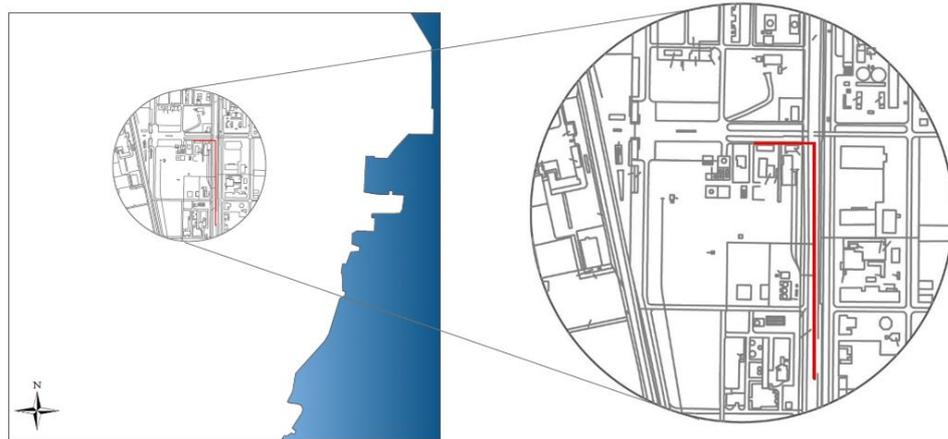


Figura 2.3 Localizzazione della barriera reattiva (in “rosso”) all’interno del sito produttivo

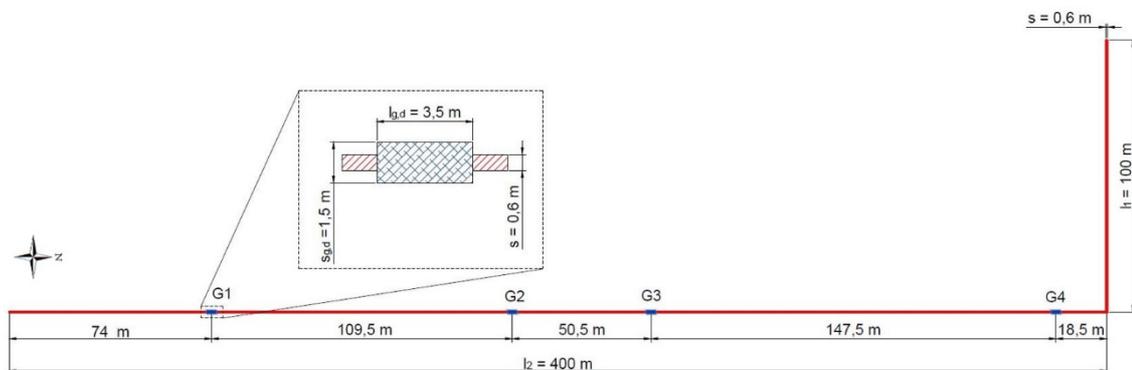


Figura 2.4 Planimetria della barriera reattiva “Funnel-and-Gate”. Zona impermeabile in “rosso” e zona permeabile, in corrispondenza dei 4 gate di trattamento, in “blu”.

Il sistema presenta una lunghezza totale $L = 500$ m, data dalla somma di due tratti lineari, ortogonali tra loro, l_1 (verticale in Figura 2.4) e l_2 (orizzontale in Figura 2.4), pari rispettivamente a 100 m ed a 400 m. Il tratto l_1 è completamente impermeabile, così come l_2 , ad eccezione delle zone in cui è prevista la collocazione delle quattro porte di trattamento (zona permeabile).

All'interno del sistema PRB possono essere quindi distinti due elementi strutturali principali: il setto impermeabile e le porte di trattamento.

Il setto impermeabile è composto da una miscela di cemento/bentonite, presenta una profondità variabile in funzione di quella del bottom del sistema acquifero ed è caratterizzata da un immorsamento di almeno 1 m nello strato argilloso di base. Le sue caratteristiche possono essere così riassunte:

- Lunghezza: 500 m a meno della larghezza delle porte di trattamento;
- Profondità media: 6,5 m da p.c.;
- Spessore: 0,6 m;
- Superficie complessiva: 3.250 m²;
- Volume complessivo: 1950 m³.

Le porte di trattamento, con lo scopo di intercettare e trattare il plume contaminato, sono costituite da una struttura realizzata sempre con miscela cemento/bentonite e hanno una profondità compresa tra 6 m e 8 m, sufficiente a contenere l'insieme degli elementi di trattamento e controllo della qualità dell'acqua. Le caratteristiche principali sono:

- Superficie contenente i filtri (in pianta): 1,5 m x 3,5 m per singola porta;
- Profondità media della porta: 7 m da p.c.;
- Volume complessivo: 147 m³ (4 porte).

In ogni porta di trattamento sono contenuti due filtri cilindrici, di diametro pari a 0,9 m, installati in tubi di 1 m di diametro (Figura 2.5). Lo spazio rimanente, pari a 0,5 m, è utilizzato per l'installazione del telaio portante e delle strutture accessorie.

Il primo filtro contiene il reattivo di dechlorurazione catalitica (ferro zero valente + catalizzatore) e presenta le seguenti caratteristiche:

- Diametro filtro: 0,9 m;
- Altezza filtro: 2,5 m;
- Altezza disponibile per il reattivo: 2,3 m;
- Altezza reattivo di pretrattamento: 0,2 m;

- Altezza reattivo di trattamento: 2,1 m.

Il secondo filtro conterrà il reattivo di post trattamento (carboni attivi) con le stesse caratteristiche del primo ad eccezione dell'altezza utilizzata come riempitivo del carbone, pari ad 1 m.

A monte e valle di ogni unità di trattamento è prevista l'installazione di un elemento drenante, caratterizzato da una larghezza di 1 m ed una lunghezza di circa 4 m, il cui scopo è quello di agevolare l'ingresso e l'uscita del flusso d'acqua; a monte dei filtri di trattamento è prevista l'installazione di un pozzo trappola per consentire il recupero di eventuale prodotto in fase libera.

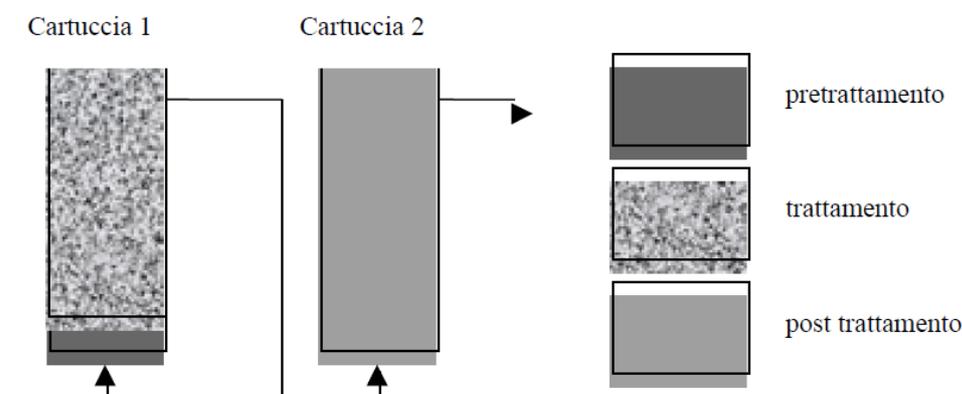


Figura 2.5 Rappresentazione dei filtri cilindrici di trattamento

3 Modellazione della barriera reattiva permeabile (PRB)

In questo capitolo vengono presentati gli obiettivi della modellazione eseguita e le caratteristiche del modello di flusso di falda che è stato realizzato per la valutazione di alcuni aspetti relativi alla presenza del sistema PRB nel sito d'interesse, in relazione all'idrologia sito-specifica. Tutte le valutazioni eseguite sono legate esclusivamente al flusso di falda (punto di vista idraulico). Successivamente, viene discusso il metodo utilizzato per eseguire il dimensionamento dei filtri reattivi a base di ferro zero valente (Fe^0) e carbone attivo (CA).

3.1 Obiettivi della modellazione e analisi della sensitività

La modellazione del flusso di falda ha, in questo caso, lo scopo di fornire delle informazioni sull'efficienza del sistema PRB scelto per la bonifica, in relazione ai parametri di progetto stabiliti. In particolar modo, tali parametri sono:

- La lunghezza delle porte di trattamento, $l_{g,d} = 3.5$ m;
- Lo spessore delle porte, $s_{g,d} = 1.5$ m;
- Il loro valore di conducibilità idraulica, $k_{g,d} = 1.0 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s}$.

Per quanto riguarda la modellazione del flusso di falda è stato utilizzato il codice di calcolo alle differenze finite “*MODFLOW*” (Schlumberger Water Service). “*Visual MODFLOW*” rappresenta l'ambiente di modellazione più completo e intuitivo per eseguire, nel caso di applicazioni pratiche, simulazioni riguardanti il flusso tridimensionale delle acque sotterranee e il trasporto di contaminanti. I diversi strumenti presenti all'interno del software permettono di:

- Dimensionare rapidamente il dominio del modello e selezionare le unità;
- Assegnare le proprietà del modello e le condizioni al contorno;
- Eseguire simulazioni di modelli per il flusso e il trasporto di contaminanti;
- Calibrare il modello usando tecniche manuali o automatizzate;
- Ottimizzare le caratteristiche dei pozzi di pompaggio e bonifica (in termini di portate, caratteristiche geometriche e spaziali);
- Visualizzare i risultati utilizzando rappresentazioni 2D o 3D.

Attraverso tale codice è stato realizzato un modello che ha permesso la simulazione in stato stazionario dell'andamento delle acque sotterranee sia in assenza che in presenza della barriera reattiva permeabile. Il modello è stato creato a partire da una mappa georeferenziata del territorio in cui è presente la zona di interesse ed è caratterizzato dalla presenza di un solo layer, rappresentativo dell'acquifero superficiale.

La realizzazione del modello ha permesso di ottenere importanti osservazioni sul comportamento idraulico della barriera reattiva.

Attraverso il posizionamento di un certo numero di pozzi di osservazione del carico idraulico (“*Head Observation Wells*”), è stato possibile osservare l'andamento del carico idraulico generato dalla alterazione imposta dalla presenza della barriera reattiva, rispetto alle condizioni indisturbate (assenza della barriera).

Utilizzando il comando “*Zone Budget*”, invece, sono state calcolate le portate di flusso di falda in ingresso al sistema, i cui valori sono funzionali al successivo dimensionamento delle porte reattive. In particolare, lo “*Zone Budget*” permette di calcolare i bilanci idrici relativi a sotto regioni del dominio del modello, definibili dall’utente, mediante i risultati delle simulazioni eseguite in condizioni stazionarie o transitorie. Dai risultati ottenuti dal modello sono stati calcolati i valori di portata per unità di lunghezza dei gate reattivi, al fine di ottenere un dato indipendente dalla configurazione geometrica del sistema e avere informazioni sulle portate locali transitanti dalle porte.

Mediante l’utilizzo del “*Particle Tracking*” è stato invece possibile stimare l’area catturata dal sistema PRB e valutarne l’efficienza in termini di intercettamento di un plume contaminato.

Dopo aver ottenuto tali informazioni per le condizioni di progetto, è stata eseguita un’analisi di sensitività sul modello, considerando la variazione di due parametri caratteristici dei gate: la conducibilità idraulica k_g (Tabella 3.1) e la loro lunghezza l_g (Tabella 3.2).

Tabella 3.1 Conducibilità idrauliche dei gate analizzate

k_g (m/s)	
$k_{g,1}$	5.00E-04
$k_{g,2}$	1.00E-04
$k_{g,3}$	5.00E-05
$k_{g,4}$	1.00E-05
$k_{g,5}$	5.00E-06
$k_{g,6}$	1.00E-06
$k_{g,7}$	5.00E-07
$k_{g,8}$	1.00E-07

Tabella 3.2 Lunghezze dei gate analizzate

l_g (m)	
$l_{g,1}$	7
$l_{g,2}$	5

Il tema della diminuzione nel tempo del valore di conducibilità idraulica per i sistemi PRB deve ancora essere affrontato correttamente e ha dato adito a conclusioni contrastanti.

Tutti gli studi eseguiti fino ad oggi, hanno trascurato il ruolo dei prodotti volumetrici espansivi derivanti dalla corrosione del ferro nella perdita di permeabilità del sistema

PRB. Attualmente per i sistemi PRB Fe^0 si suggerisce che tale meccanismo, che influenza negativamente le performance del sistema, sia dovuto all'accumulo di minerali insolubili all'interno del volume poroso del materiale reattivo. I minerali rilevanti includono siderite ($FeCO_3$), aragonite ($CaCO_3$) e ossidi di ferro (idr) (ad es. $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $FeOOH$, Fe_2O_3 e Fe_3O_4). Tale teoria è stata recentemente contestata da alcuni studi che dimostrano come la densità occupata dai precipitati minerali sia sicuramente minore rispetto alla grande quantità richiesta per compromettere in modo significativo la permeabilità media di un sistema di PRB. Sulla base di tali osservazioni, la perdita di permeabilità è stata attribuita esclusivamente all'accumulo di gas H_2 , che si forma a causa dell'idrolisi dell'acqua durante la corrosione del Fe^0 , ed è stata suggerita una manutenzione periodica con uno sfiato del sistema. Tuttavia, poiché l'idrogeno è una fonte chiave di energia per numerose specie di microrganismi, il suo contributo al processo di perdita di permeabilità della PRB Fe^0 dovrebbe essere di minore entità (Caré et al. 2013).

Per ottenere buone prestazioni, inoltre, è necessaria una curva di distribuzione granulometrica con date percentuali di materiale fine, per aumentare la superficie specifica e la capacità di ritenzione del contaminante da trattare. In questo modo, i filtri del sistema sono soggetti ad intasamento da parte di particelle di granulometria molto fine richiamate dall'acquifero dal sistema stesso. Questo fenomeno è stato osservato in diversi siti contaminanti e sono presenti diversi modelli previsionali per valutare la durata dei filtri (Courcelles et al. 2008).

Quanto detto fino ad ora giustifica la scelta di considerare e valutare la possibile diminuzione di conducibilità idraulica dei gate rispetto al valore di progetto.

La variabilità della lunghezza delle porte di trattamento, invece, è stata analizzata per valutare come la presenza di porte più lunghe possa portare a vantaggi e/o svantaggi in termini di operatività e funzionalità del sistema PRB rispetto alle condizioni di progetto.

3.2 Caratteristiche del modello utilizzato

Geometria del dominio di calcolo

Il dominio di calcolo è stato esteso rispetto ai confini dell'area di interesse, di proprietà dello stabilimento X, per ottenere un modello più rappresentativo delle condizioni idrodinamiche della falda. Dall'analisi della documentazione trasmessa è stata individuata la presenza di una zona impermeabile in prossimità dall'area d'interesse.

L'estensione del dominio è stata scelta in modo tale da inglobare da un lato (quello sinistro) tale zona impermeabile, e sull'altro la linea di costa.

Il dominio utilizzato presenta un'estensione pari a (2 x 2) Km ed è stato ottenuto ruotando la mappa di base georeferenziata, di un angolo pari a circa 17°, in modo tale che gli assi del sistema di riferimento del modello risultassero paralleli ai due lati della barriera permeabile reattiva.

Il dominio di calcolo così definito è stato discretizzato attraverso una griglia regolare caratterizzata da un numero di righe e colonne pari a 200, con una dimensione risultante di ogni singola cella pari a (10 x 10) m. Successivamente, come riportato in Figura 3.1, in prossimità della barriera reattiva permeabile e delle porte di trattamento, è stato necessario un infittimento della griglia per consentirne il corretto posizionamento e dimensionamento della barriera, oltre che ottenere una più accurata simulazione. Ad esempio, nel caso di gate con lunghezza 3.5 m il numero di righe e colonne è risultato pari rispettivamente a 262 e 236.

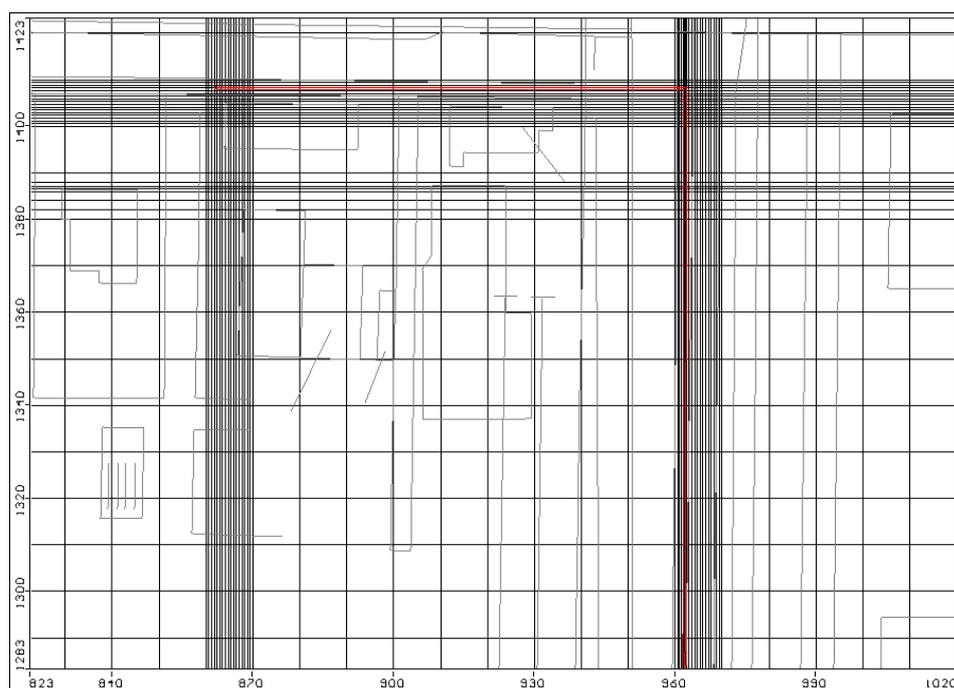


Figura 3.1 Esempio di discretizzazione del dominio in una zona in cui verrà realizzata la barriera reattiva, riportata in rosso (da Visual MODFLOW)

Per rendere la geometria del dominio utilizzato più realistica, e quindi ottenere un modello più affidabile, sono state importate le quote del bottom dell'acquifero ("bottom of layer" - Figura 3.3) e la quota del piano campagna ("groundsurface" - Figura 3.2) relative ai punti in cui si avevano delle informazioni stratigrafiche, ed è stata eseguita

un'interpolazione del tipo “*Kriging*” su tutto il dominio del modello. Il layer così definito è l'unico presente nel modello e rappresenta il sistema acquifero.

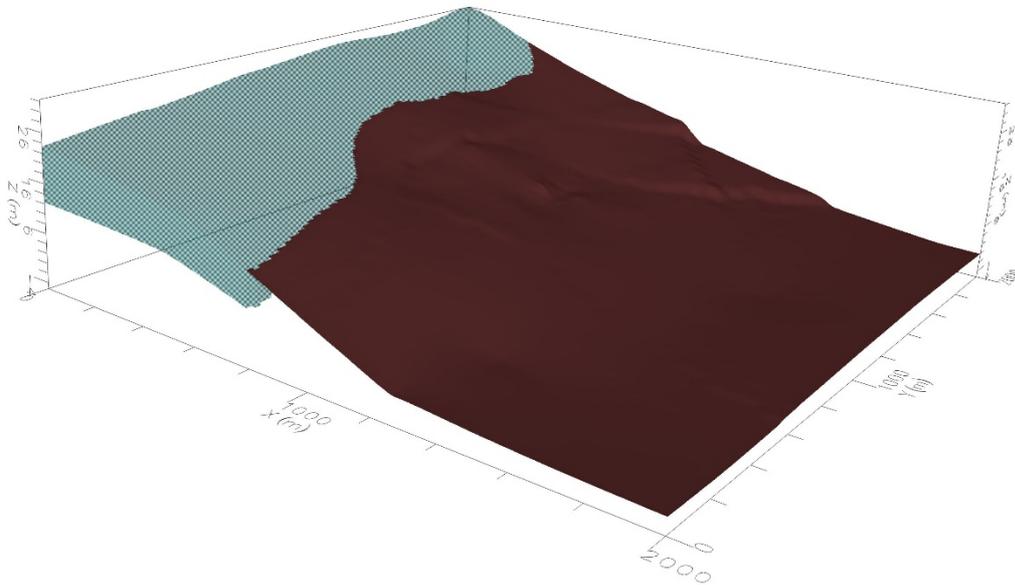


Figura 3.2 Rappresentazione 3D del piano campagna (da Visual MODFLOW)

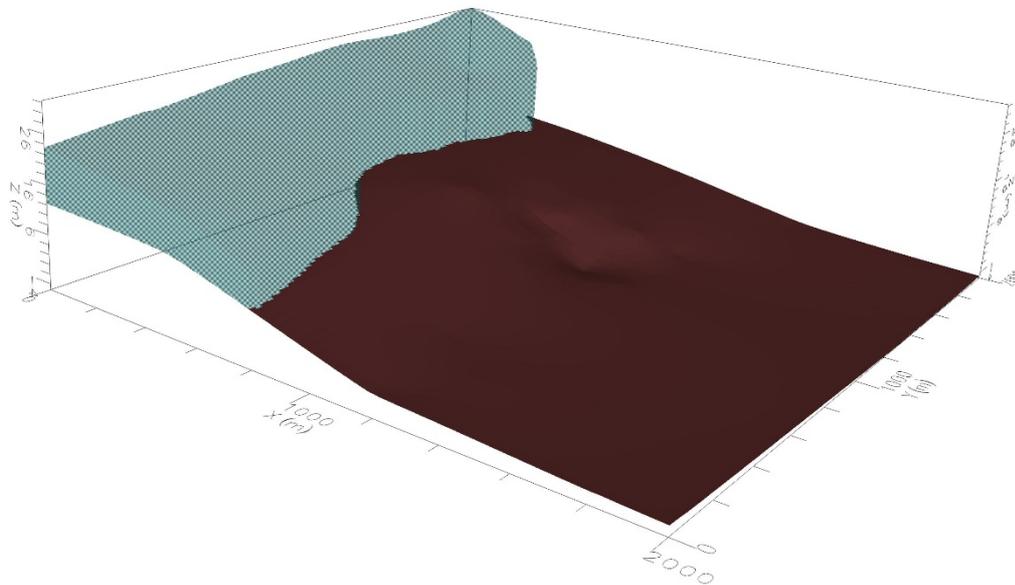


Figura 3.3 Rappresentazione 3D del bottom del sistema acquifero (da Visual MODFLOW)

Condizioni al contorno

La presenza della zona impermeabile precedentemente citata è stata simulata attraverso l'opzione “*inactive cells*” che permette di definire delle zone inattive all'interno del dominio del modello a cui viene imposta una condizione di assenza di flusso. Successivamente, dall'analisi di una recente carta piezometrica della zona

investigata, usata come base per la calibrazione del modello, sono state assegnate quattro condizioni al contorno, in corrispondenza dei limiti del dominio (Figura 3.4). In particolare:

1. c.c.1: carico idraulico $h = 0$ m lungo la linea di costa e alle celle in corrispondenza del mare (limite destro del dominio);
2. c.c.2: carico idraulico h con gradiente lineare da 17 m a 0 m in corrispondenza del limite superiore del dominio;
3. c.c.3: carico idraulico h con gradiente lineare da 9 m a 0 m in corrispondenza del limite inferiore del dominio;
4. c.c.4: carico idraulico h con gradiente lineare da 17 m a 9 m in corrispondenza del limite sinistro del dominio.

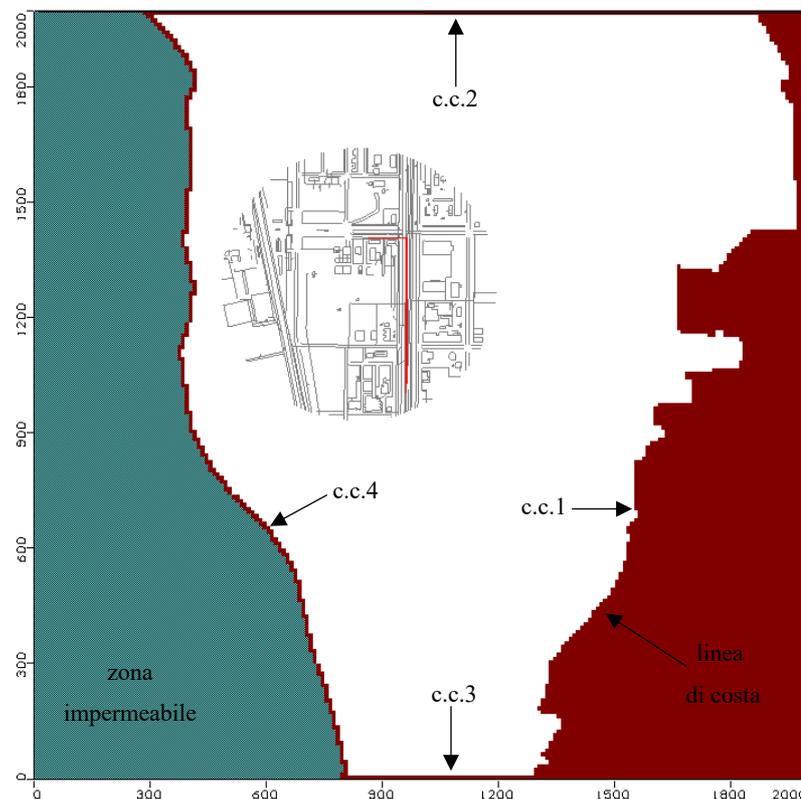


Figura 3.4 Condizioni al contorno impostate nel modello (da Visual MODFLOW)

Caratteristiche idrogeologiche

Sono state selezionate tre zone del dominio per tenere conto dell'eterogeneità del sistema acquifero (Figura 3.5). Ad ognuna di esse, è stato inizialmente attribuito il valore di conducibilità idraulica media del sistema acquifero definito da progetto, pari a $2.9 \cdot 10^{-5}$ m/s. Tale valore risulta però rappresentativo solo della zona centrale del dominio

(zona “bianca” in Figura 3.5), essendo l’unica parte dell’area sulla quale sono presenti informazioni da progetto. Successivamente, attraverso il codice di calcolo statistico “PEST” (disponibile su “*Visual MODFLOW*”) è stata eseguita la calibrazione del modello, confrontando i valori di carico idraulico calcolati con quelli misurati in campo. In particolare, durante la fase di calibrazione è stato tenuto fisso il valore della zona centrale, facendo variare quello delle altre due zone (“verde” e “blu” in Figura 3.5), a causa dell’assenza di informazioni. A seguito della calibrazione, ad ognuna delle tre zone sono stati assegnati dei valori di conducibilità idraulica media così definiti:

- Zona 1 (bianca), $k_1 = 2.9 \cdot 10^{-5} \frac{m}{s}$;
- Zona 2 (blu), $k_2 = 1.7 \cdot 10^{-4} \frac{m}{s}$;
- Zona 3 (verde), $k_3 = 2.6 \cdot 10^{-5} \frac{m}{s}$.

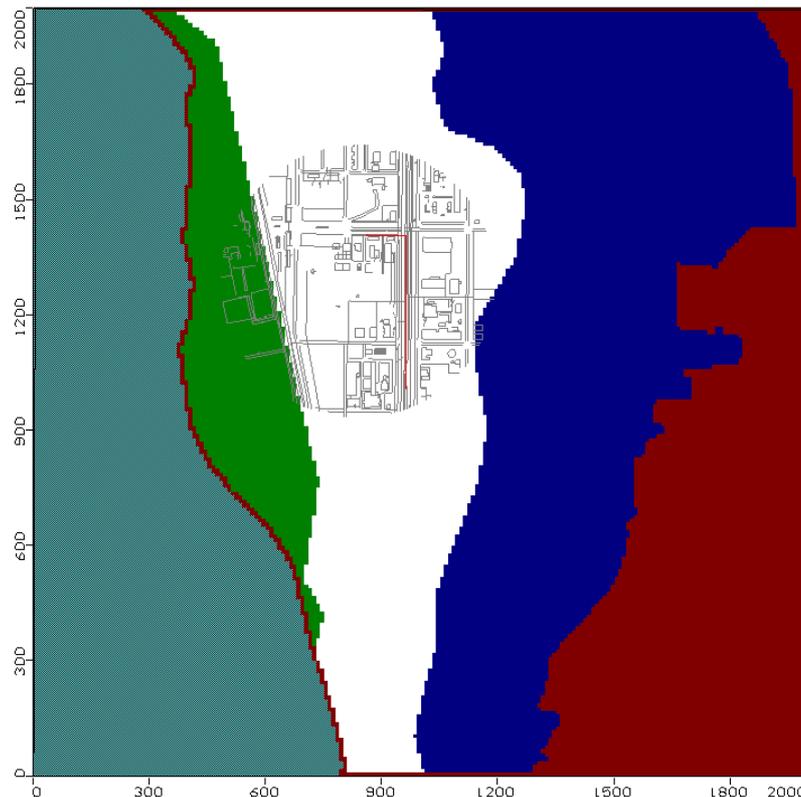


Figura 3.5 Zone di eterogeneità del sistema acquifero

La calibrazione del modello rispetto ai dati di partenza è stata ritenuta “accettabile” in quanto la distribuzione dei residui di calibrazione restituisce un valore di R^2 (quadrato del *Coefficiente di Correlazione*) pari a 0.966.

Per quanto riguarda invece i valori relativi al coefficiente di immagazzinamento (S), alla trasmissività (T) e alla porosità (n), data l'assenza di dati relativi a tali parametri del sistema acquifero, sono stati utilizzati i valori di default proposti dal software.

Barriera Reattiva Permeabile

La barriera reattiva del tipo “Funnel-and-Gate” è stata simulata scomponendo il sistema nelle due componenti principali, cioè la parte di “funnel”, impermeabile, e le quattro porte di trattamento (gate), permeabili (Figura 3.6). Per le caratteristiche geometriche del sistema si rimanda al paragrafo 2.4.1.

La parte costituita da pareti impermeabili, di lunghezza pari a 500 m (tratto l_1 e l_2) e spessore 0.6 m, è stata simulata assegnando alle celle ad esse corrispondenti la condizione “wall” e una conducibilità idraulica media $k_m = 1.0 \cdot 10^{-11} \frac{m}{s}$. Le porte di trattamento, invece, sono state simulate approssimandole a un sistema di forma rettangolare (lunghezza 3,5 m e spessore 1,5 m). La conducibilità idraulica media iniziale lungo le direzioni x e y è coincisa con quella definita in fase di progettazione ($k_{g,d} = 1.0 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s}$), quella verticale è stata assunta un ordine di grandezza inferiore rispetto alle altre due. I valori sono stati successivamente modificati per effettuare l'analisi di sensitività discussa precedentemente.

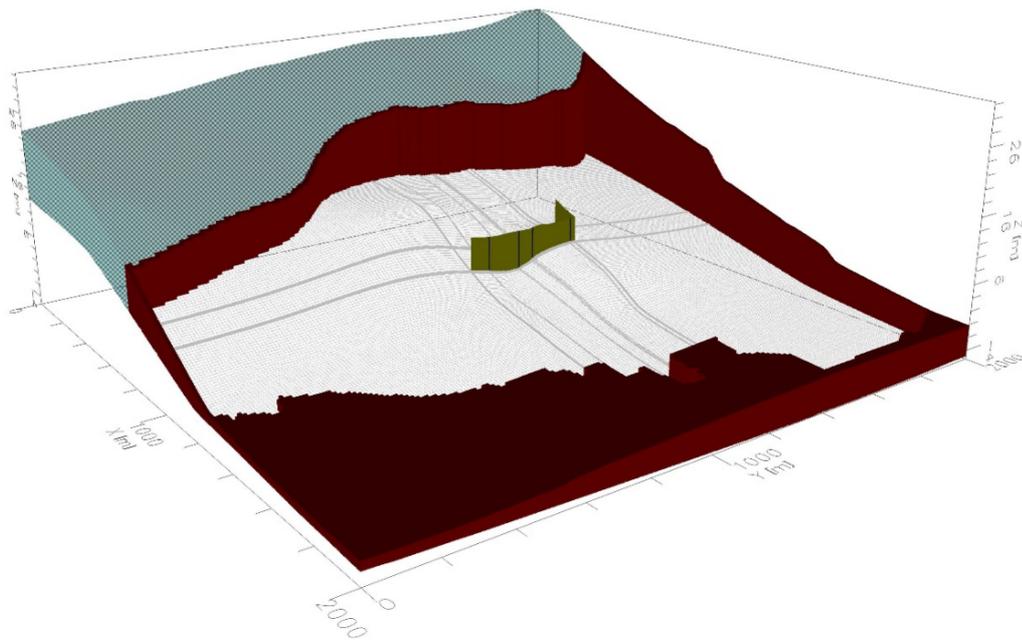


Figura 3.6 Rappresentazione 3D della barriera reattiva (da Visual MODFLOW)

3.3 Verifica del dimensionamento delle porte reattive

Il sistema PRB selezionato, come detto precedentemente, è stato progettato per la rimozione dei solventi clorurati presenti in falda. La rimozione, secondo quanto fornito dalla documentazione, è resa possibile dalla presenza di due cartucce cilindriche poste in serie, e presenti in ognuna delle porte di trattamento. La prima cartuccia è riempita con Fe^0 e un catalizzatore, secondo le specifiche del processo KEOPS™, mentre la seconda con carbone attivo (CA).

Sulla base dei dati trasmessi è stata eseguita un'analisi dell'efficienza delle porte di trattamento considerando il contaminante ritenuto più critico (recalcitrante) sul quale è stata basata la progettazione della barriera, cioè l'1,2-DCA, e trascurando la presenza di eventuali fenomeni di competizione indotti dalla presenza degli altri composti contaminanti disciolti in falda.

Dimensionamento del trattamento con Fe^0

In prima approssimazione, in presenza di ferro zero-valente granulare i solventi organici clorurati si degradano secondo una cinetica del primo ordine:

$$C_{CT} = C_0 e^{-\lambda \cdot CT} \quad (V)$$

- in cui C_0 è la concentrazione iniziale del contaminante [M/L^3];
- λ è la cinetica di degradazione del primo ordine [T^{-1}];
- C_{CT} , la concentrazione dello stesso contaminante dopo un certo tempo di contatto CT .

In particolare, la cinetica di degradazione λ (Equazione VI) viene calcolata a partire dal tempo di dimezzamento $t_{1/2}$, ovvero il tempo necessario affinché la concentrazione iniziale del contaminante si dimezzi.

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{F \cdot t_{1/2}} \quad (VI)$$

Con $t_{1/2}$ derivante da prove di laboratorio. Tale parametro risulta fortemente correlato alla temperatura a cui avviene la reazione di decadimento: maggiore quest'ultima e minore sarà il tempo di dimezzamento. Risulta essere buona norma applicare un fattore di sicurezza F (assunto in questo caso pari a 3) nel calcolo della λ a scala di campo, per

tenere conto di una correzione legata al cambiamento di temperatura rispetto alle condizioni di laboratorio.

Il tempo di contatto dipende invece dalla portata in ingresso ai filtri (Q), dalle caratteristiche del reagente (porosità n) e della geometria del filtro reattivo (sezione perpendicolare al flusso A e lunghezza L):

$$CT = \frac{L \cdot A \cdot n}{Q} = \frac{V_c \cdot n}{Q} \quad (\text{VII})$$

Considerando che in fase di progettazione è stato fissato un obiettivo di abbattimento medio dell'1,2 DCA pari all' 85 % del suo valore iniziale (C_0), dall' Equazione (V) è possibile calcolare il tempo di contatto necessario a garantire tale condizione (Equazione VIII).

$$CT_{85\%} = -\frac{1}{\lambda} \ln(1 - 0.85) \quad (\text{VIII})$$

Avendo calcolato la percentuale di abbattimento come:

$$\text{Abbattimento (\%)} = \left(1 - \frac{C_0}{C_{CT}}\right) \cdot 100 \quad (\text{IX})$$

Il modello realizzato ha permesso di ricavare i valori di portata di flusso in ingresso nei gate di trattamento (Q). Dati i valori di portata (Q), combinando le equazioni precedenti con alcune simulazioni eseguite sul modello, è stato possibile determinare le dimensioni geometriche dei filtri a Fe^0 che consentono il raggiungimento dell'abbattimento voluto (85 %).

Dimensionamento del post trattamento con carbone attivo

La cartuccia riempita con carbone attivo (CA) sfrutta un processo di adsorbimento per la rimozione dei contaminanti residui in uscita dalla cartuccia precedente. La capacità di adsorbimento dei composti organo clorurati su un filtro a carbone attivo può essere descritta attraverso l'isoterma di adsorbimento di Freundlich, rappresentabile in forma logaritmica:

$$\ln(S) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C) \quad (\text{X})$$

L'equazione mette in relazione, in condizioni di equilibrio, la massa di contaminante adsorbita per unità di massa di carbone S [-] con la concentrazione dello stesso contaminante in soluzione $[M/L^3]$, attraverso i coefficienti dell'isoterma di Freundlich, K_f $[M/L^1]$ ed n . Tali parametri variano al variare del tipo di contaminante, della temperatura e delle caratteristiche del materiale adsorbente.

Considerando le concentrazioni di contaminante in uscita dal filtro a Fe^0 e le portate specifiche transitanti per ogni porta di trattamento, è possibile calcolare il consumo giornaliero di carbone attivo m_{CA} per abbattere nel caso specifico l'1,2-DCA:

$$m_{CA} = \frac{C_{CT} \cdot Q}{S} \quad (XI)$$

La massa di carbone attivo presente nella cartuccia M_{CA} può essere calcolata dal prodotto del volume della cartuccia V_C e della densità del carbone stesso ρ_{CA} ; rapportando questa quantità al consumo giornaliero di carbone attivo si ottiene la durata del materiale adsorbente τ_{CA} , permettendo di stimare i tempi di funzionamento e valutare la longevità del materiale stesso:

$$\tau_{CA} = \frac{M_{CA}}{m_{CA}} = \frac{V_C \cdot \rho_{CA}}{m_{CA}} \quad (XII)$$

4 Risultati e discussioni

4.1 Piezometria

Dopo aver realizzato il modello con le condizioni al contorno precedentemente elencate, lo stesso è stato calibrato confrontando i valori di carico idraulico ottenuti dal modello con quelli misurati in campo. La piezometria ottenuta a seguito della calibrazione, riportata in Figura 4.1, è quella che meglio approssima le condizioni reali indisturbate (assenza di barriera).

Come mostrato in Figura 4.1, il deflusso delle acque sotterranee risulta abbastanza regolare e diretto da Ovest verso Est ed Est-Sud Est, in direzione del mare. Nella zona di realizzazione della barriera il carico idraulico tende a variare in modo abbastanza regolare, con valori compresi tra 6 e 9 m.

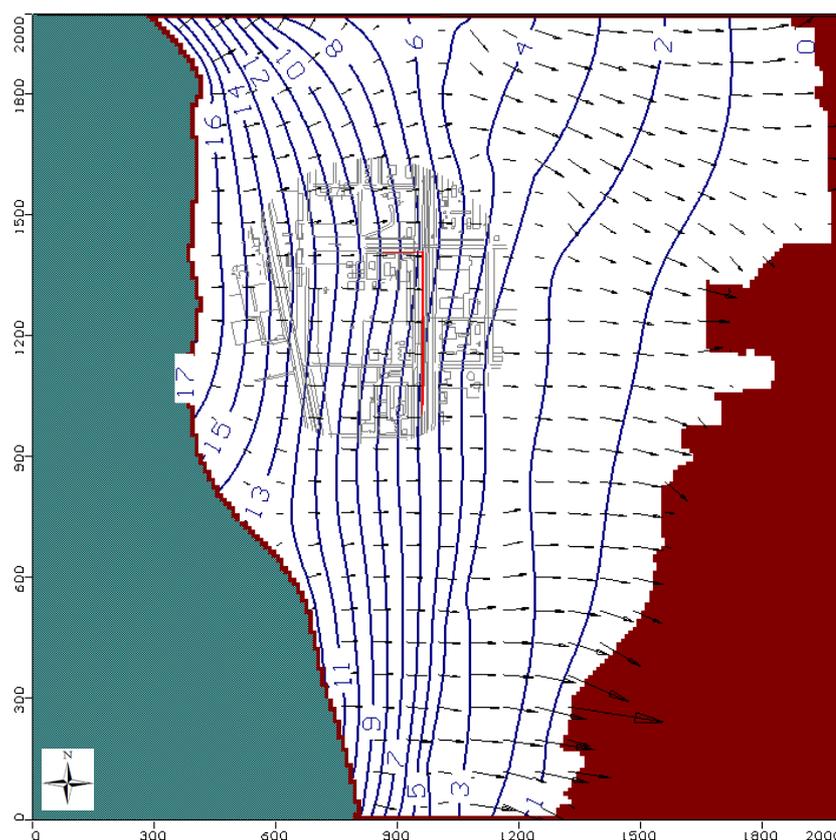


Figura 4.1 Piezometria calcolata dell'area di interesse (da Visual MODFLOW)

Il gradiente idraulico è stato calcolato dal modello realizzato, come mostrato in Figura 4.2 a monte della barriera reattiva (zona maggiormente rappresentativa) ed è stato confrontato con il gradiente idraulico calcolato dalla piezometria misurata. Il calcolo del gradiente idraulico è avvenuto attraverso l'equazione:

$$i_{ind} = \frac{\sum_{n=1}^3 i_n}{n} \quad (\text{XIII})$$

in cui $i_n = \frac{\Delta h}{\Delta x}$ [L/L], rappresenta il gradiente idraulico nelle zone considerate, riportate in Figura 4.2 in “viola”.

Il gradiente idraulico medio calcolato in prossimità della barriera dai risultati ottenuti dal modello è risultato pari al 2.11%, del tutto congruente con quello calcolato dalla piezometria misurata, pari al 2.13%.



Figura 4.2 Piezometria indisturbata e lunghezze per il calcolo del gradiente idraulico (da Visual MODFLOW)

Dopo aver introdotto la barriera reattiva all'interno del modello è stata ricalcolata la piezometria e il gradiente idraulico in modo analogo al caso precedente. Il calcolo è stato eseguito sui risultati della piezometria ottenuta considerando il valore di conducibilità di progetto delle porte di trattamento ($k_{g,d} = 1.0 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s}$), come riportato in Figura 4.3, e i valori riportati in Tabella 3.1.

I risultati ottenuti per i diversi casi analizzati sono stati rappresentati in Tabella 4.1 come rapporto tra il valore di gradiente idraulico al variare del parametro k dei gate di trattamento e quello riscontrato in condizioni indisturbate (assenza di barriera). In

particolare, è possibile notare come il valore del gradiente idraulico tenda a diminuire rispetto alle condizioni indisturbate, con un decremento del 17% corrispondente a un valore di conducibilità idraulica dei gate pari a $1.0 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s}$ (condizioni di progetto), ad una diminuzione di circa il 30% nel caso di $k_{g,8} = 1.0 \cdot 10^{-7} \frac{m}{s}$.

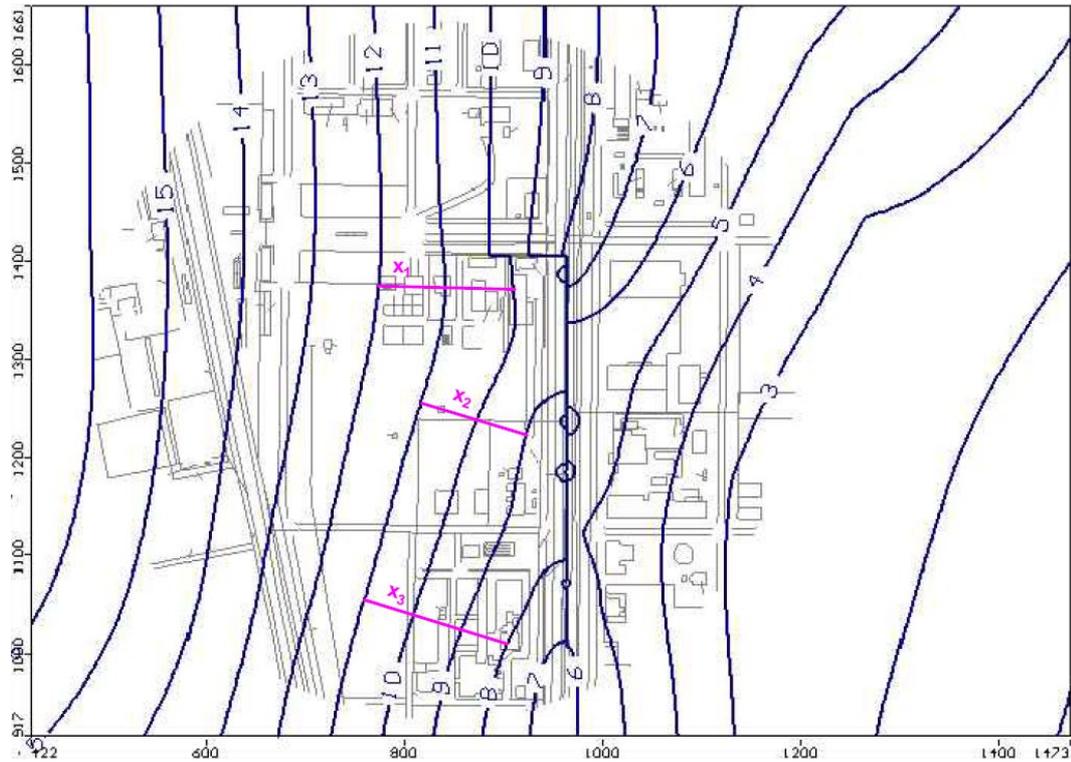


Figura 4.3 Piezometria in presenza della barriera nel caso di gate con $k_{g,d}$ e lunghezze per il calcolo del gradiente idraulico (da Visual MODFLOW)

Tabella 4.1 Valore del gradiente idraulico in presenza della barriera rispetto alle condizioni indisturbate

$i/i_{ind} (-)$	
$k_{g,d}$	0.83
$k_{g,2}$	0.82
$k_{g,4}$	0.79
$k_{g,6}$	0.77
$k_{g,8}$	0.69

4.2 Andamento del carico idraulico

La misura del carico idraulico rappresenta un elemento interessante per valutare, dal punto di vista del flusso della falda acquifera, l'alterazione indotta dalla presenza della

barriera rispetto alle condizioni indisturbate. Inoltre, può essere un modo per ricavare alcune informazioni circa la resistenza idraulica che le porte di trattamento oppongono al flusso delle acque sotterranee.

L'andamento dei valori del carico idraulico a monte e valle della barriera, riportato in Figura 4.4, è stato rappresentato nelle condizioni indisturbate, assenza della barriera (linea continua grigia), e in presenza della stessa. Per quanto riguarda quest'ultima condizione, i valori ottenuti sono stati plottati tenendo fisse le condizioni geometriche di progetto del sistema PRB e al variare del valore di conducibilità idraulica delle porte di trattamento.

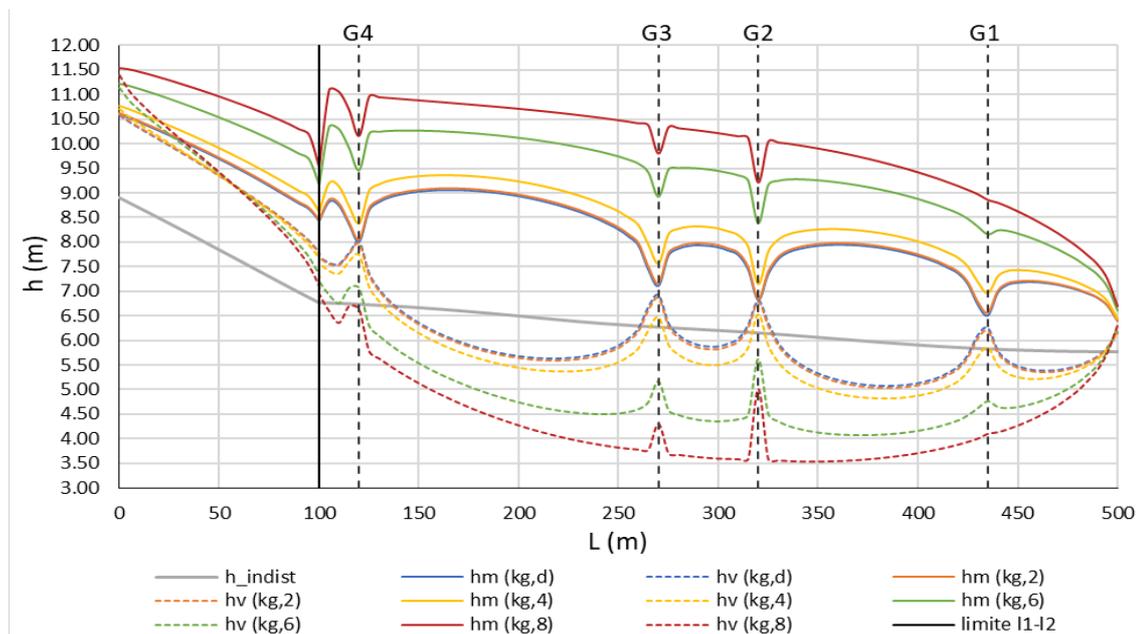


Figura 4.4 Carico idraulico in prossimità della barriera con conducibilità idraulica e lunghezza delle porte di trattamento $k_{g,d}$ ed $l_{g,d}$ (variazioni unitarie di $k_{g,d}$)

In Figura 4.4 sono state rappresentate, per motivi di visualizzazione, le condizioni relative a una variazione unitaria della conducibilità idraulica dei gate di trattamento, da $k_{g,d} = 1 * 10^{-3} \frac{m}{s}$ fino a $k_{g,8} = 1 * 10^{-7} \frac{m}{s}$. Per i risultati ottenuti considerando anche gli altri valori di conducibilità idraulica intermedi ($k_{g,1}$, $k_{g,3}$, $k_{g,5}$, $k_{g,7}$) riportati in Tabella 3.1, si rimanda all'Allegato A, Figura 0.1.

Le linee verticali presenti nel grafico rappresentano rispettivamente il confine tra il tratto verticale ed orizzontale della barriera (linea nera continua) e le posizioni dei 4 gate di trattamento (linee tratteggiate). Dai risultati ottenuti nel grafico precedente è possibile scorporre il comportamento indotto dalla presenza della barriera lungo il tratto orizzontale l_1 e quello verticale l_2 .

In particolare, nel tratto l_1 si generano sia a monte che a valle della barriera, per tutte le condizioni di conducibilità idraulica analizzate, dei valori di carico idraulico superiori a quelli ottenuti in condizioni indisturbate. In quest'ultimo caso i valori del carico idraulico assumono infatti un andamento lineare decrescente, da un valore di 8.91 m fino a 6.77 m, in corrispondenza del punto di intersezione con il tratto $l_2 = 400$ m. Il trend del valore del carico idraulico di monte lungo l_1 risulta simile, per i diversi valori di k_g , a quello rappresentato dalle condizioni indisturbate, con valori che aumentano al diminuire del valore di conducibilità idraulica analizzato. Gli andamenti del carico idraulico a valle mostrano un andamento analogo a quelli di monte fino alla metà della lunghezza del tratto l_1 (50 m), oltre la quale il trend si inverte, presentando valori più bassi al diminuire della conducibilità idraulica delle porte di trattamento. Tale comportamento è dovuto alla presenza del tratto l_1 completamente impermeabile. Attraverso l'utilizzo del "Particle Tracking" è stato rappresentato l'andamento delle linee di flusso in questa porzione del sistema (in "rosso" in Figura 4.5). Il flusso di falda a valle del tratto l_1 non può oltrepassare la barriera e tende a convergere verso la zona reattiva presente in quella zona, rappresentata dal gate 4. Essendo fisso il valore di portata che può transitare attraverso il gate, si genera a valle del tratto l_1 un addensamento delle linee di flusso che porta a un aumento del valore del carico idraulico (cerchio "verde" in Figura 4.5).

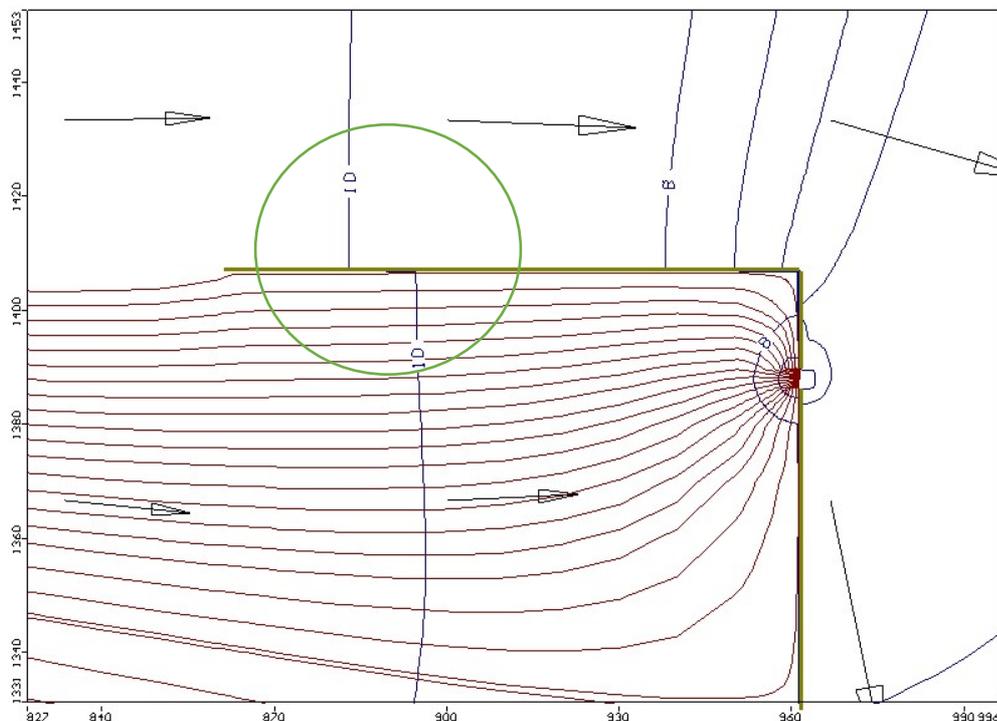


Figura 4.5 Inversione del carico idraulico (cerchio "verde") e addensamento delle linee di flusso a valle del tratto l_1 completamente impermeabile (in "rosso"). Lunghezza gate $l_{g,d}$, conducibilità idraulica $k_{g,d}$

Nel tratto l_2 gli andamenti dei carichi idraulici di monte e di valle risultano praticamente speculari (Figura 4.4). In particolare, si assiste ad un aumento dei carichi idraulici di monte lungo i tratti impermeabili fino al raggiungimento di un picco in corrispondenza di circa la metà della loro lunghezza. Successivamente l'andamento mostra una diminuzione causata dalla presenza delle zone permeabili, in prossimità delle quali si registrano i valori minimi e maggiormente simili ai valori di valle. Ciò è vero per le condizioni di $k_{g,d}$ e $k_{g,2}$ in cui, in particolare nei gate 4 e 2, i due valori risultano molto simili tra loro. Al diminuire del valore di conducibilità idraulica, invece, oltre al generale aumento delle differenze tra i valori di monte e valle lungo i tratti impermeabili, si registra anche un drastico aumento in corrispondenza delle porte di trattamento. Da tale aspetto è intuibile che in questi casi le porte di trattamento non permettono più il passaggio agevolato del flusso di falda, con una possibile riduzione dell'efficienza del sistema.

Per avere una visione più chiara e poter apprezzare maggiormente le differenze date dai diversi scenari analizzati, è stato scelto di rappresentare i valori delle differenze di carico tra monte e valle del sistema PRB (Figura 4.6).

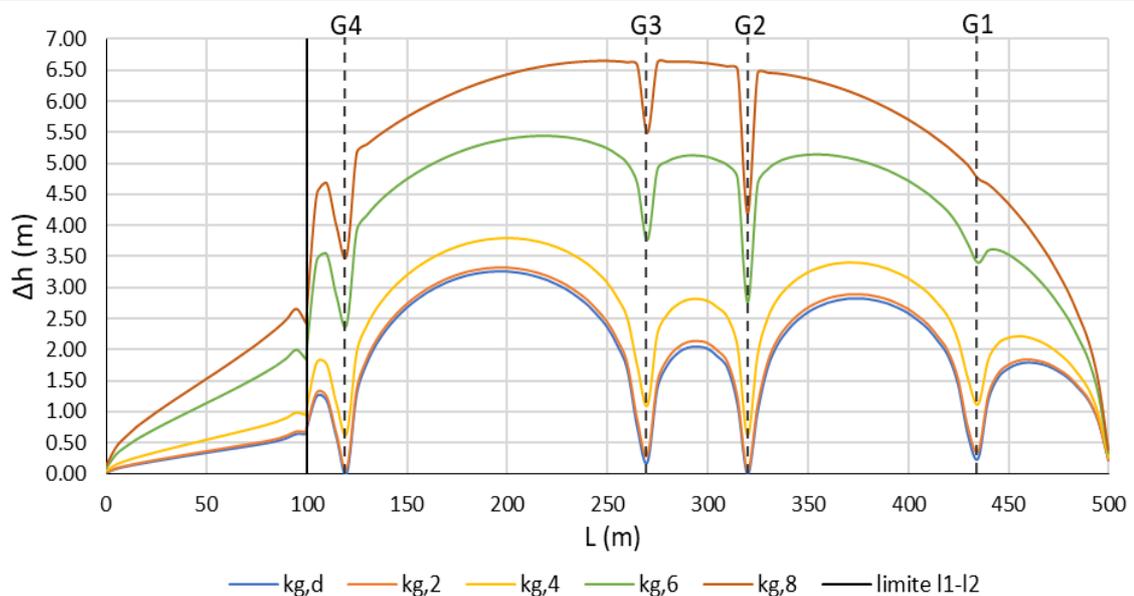


Figura 4.6 Differenze di carico idraulico in prossimità della barriera con conducibilità idraulica e lunghezza delle porte di trattamento $k_{g,d}$ ed $l_{g,d}$

La soluzione migliore è rappresentata dalle situazioni in cui i valori di Δh risultano tendenti a zero in prossimità delle porte di trattamento. Analogamente al caso precedente ciò risulta verificata fino al valore di $k_{g,2} = 1.0 \cdot 10^{-4} \frac{m}{s}$, mentre già una conducibilità idraulica pari $k_{g,4} = 1.0 \cdot 10^{-5} \frac{m}{s}$ genera in corrispondenza del gate 3 delle perdite di carico maggiori di 1 m. Per i valori delle perdite di carico riscontrati in corrispondenza

dei gate caratterizzati da una lunghezza $l_{g,d}$ pari a 3.5 m, si rimanda all'Allegato A, Tabella 0.1.

In Tabella 4.2 sono stati rappresentati i valori delle differenze di carico al variare del valore di conducibilità idraulica normalizzati rispetto al valore ottenuto in condizioni di progetto $k_{g,d}$.

Tabella 4.2 Perdite di carico nei gate di lunghezza $l_{g,d}$ (3.5 m) al variare del valore di conducibilità idraulica (k_g), rispetto alle condizioni di progetto ($k_{g,d}$). Il colore delle celle "giallo" indica la situazione più critica, rappresentata dal gate 2

	$\Delta h(k_{g,i}) / \Delta h(k_{g,d}) (-)$			
k_g (m/s)	Gate 4	Gate 3	Gate 2	Gate 1
$k_{g,2}$ (1.00E-04)	9	2	10	1
$k_{g,4}$ (1.00E-05)	62	6	88	4
$k_{g,6}$ (1.00E-06)	232	20	396	14
$k_{g,8}$ (1.00E-07)	340	29	601	19

La situazione più critica si ha per il gate 2 con l'aumento maggiore delle differenze di carico idraulico rispetto a quelle delle calcolate nelle condizioni di progetto. In questo caso la diminuzione della conducibilità idraulica delle porte di trattamento porta a un aumento del valore di Δh di 10 volte nel caso di $k_{g,2}$, di 88 nel caso di $k_{g,4}$, di 396 e 601 nel caso di $k_{g,6}$ e $k_{g,8}$. Ciò suggerisce che, contrariamente a quanto si presumeva dall'analisi dei grafici precedenti, anche una diminuzione della conducibilità idraulica di un ordine di grandezza rispetto al valore di progetto porti a delle condizioni peggiorative dell'efficienza idraulica dei gate.

Gli ultimi due casi analizzati, $k_{g,6}$ e $k_{g,8}$, mostrano un aumento eccessivo delle perdite di carico rispetto ai casi precedenti, sia in corrispondenza delle porte di trattamento, sia in prossimità della parte impermeabile della barriera. In particolare, in corrispondenza del gate 1 l'andamento delle perdite di carico tende ad eguagliare i valori generati dalla parete impermeabile.

Analogamente a quanto fatto per le condizioni geometriche di progetto delle porte di trattamento sono state calcolate le differenze di carico idraulico lungo la barriera al variare della lunghezza dei gate. Sono stati rappresentati direttamente gli andamenti relativi ai tre valori di conducibilità idraulica che hanno mostrato risultati con differenze più marcate ($k_{g,d}$, $k_{g,6}$ e $k_{g,8}$) considerando gate di lunghezza $l_{g,2}$ (5m) ed $l_{g,1}$ (7m) e sono stati confrontati con i valori ottenuti per la lunghezza di progetto $l_{g,d}$ (3.5m), come mostrato in Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9. Per gli altri due casi relativi ai valori di conducibilità

idraulica pari a $k_{g,2}$ e $k_{g,4}$, i cui andamenti risultano molto simili al caso di $k_{g,d}$, si rimanda all'Allegato A, Figura 0.2 e Figura 0.3

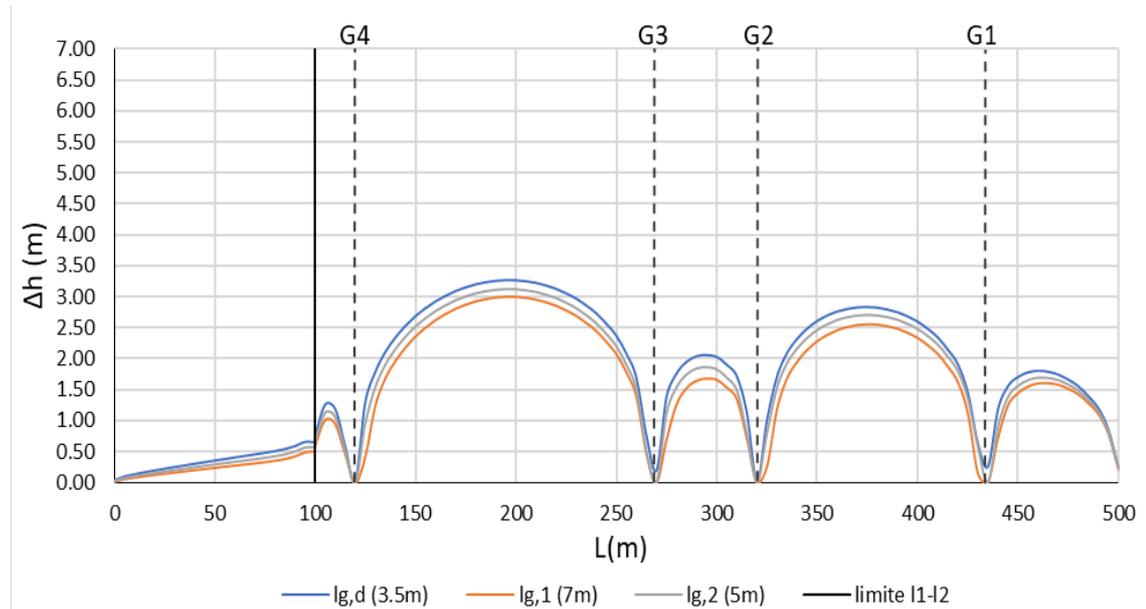


Figura 4.7 Differenze di carico idraulico in prossimità della barriera con lunghezza dei gate variabile e conducibilità idraulica $k_{g,d}$

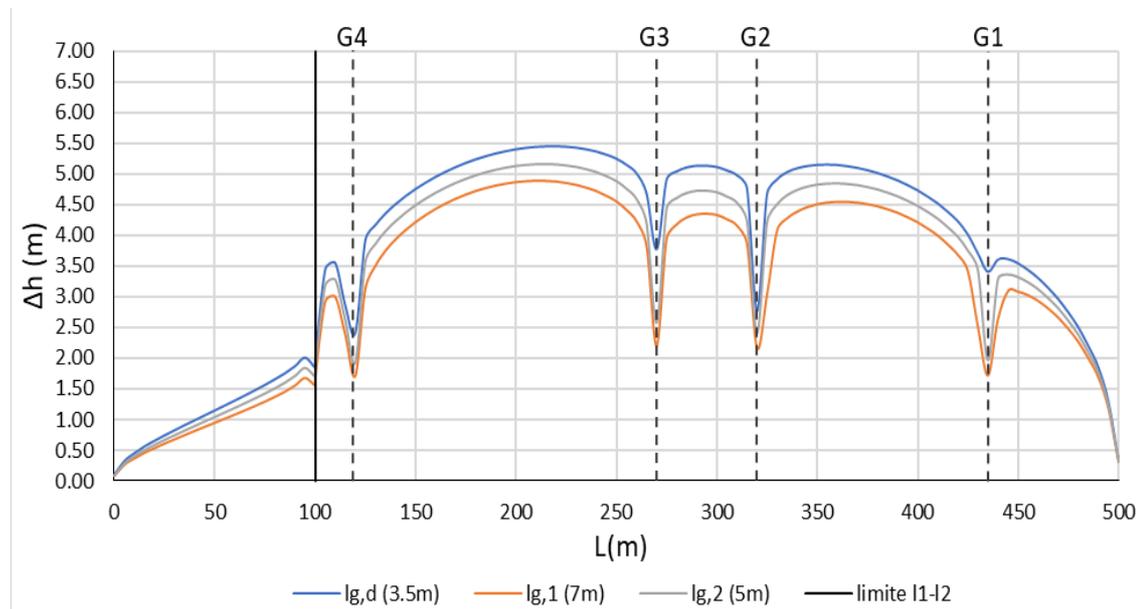


Figura 4.8 Differenze di carico idraulico in prossimità della barriera con lunghezza dei gate variabile e conducibilità idraulica $k_{g,6}$

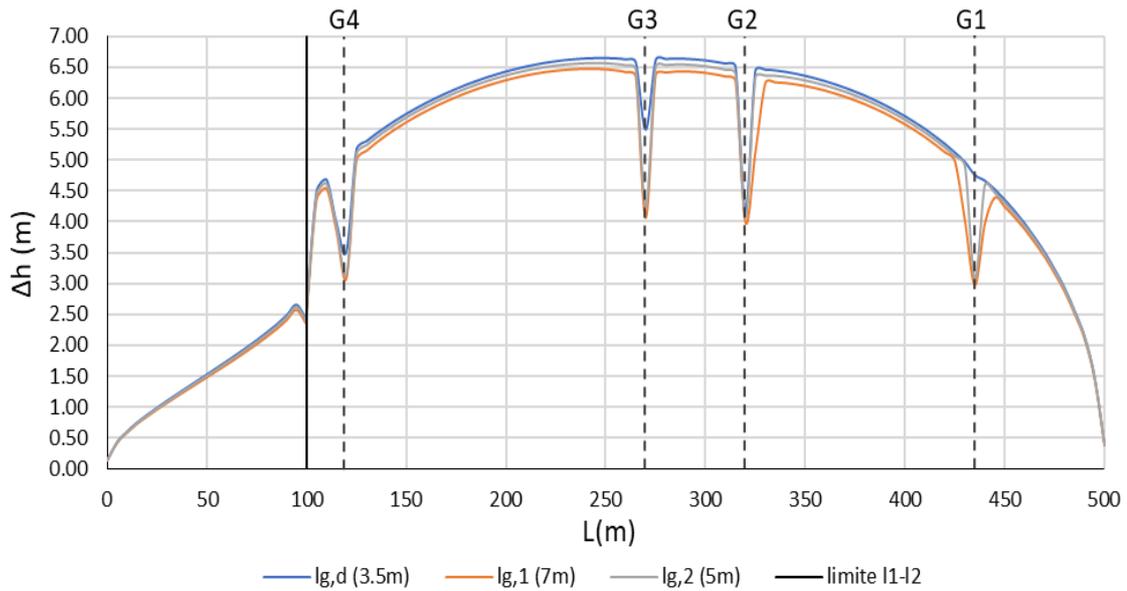


Figura 4.9 Differenze di carico idraulico in prossimità della barriera con lunghezza dei gate variabile e conducibilità idraulica $k_{g,8}$

I risultati ottenuti nei precedenti grafici mostrano una diminuzione delle perdite di carico indotte dalla presenza del sistema PRB all'aumentare della lunghezza delle porte di trattamento. Aumentando la lunghezza dei gate vi è una zona più grande rispetto alle condizioni di progetto che facilita il passaggio del flusso attraverso la barriera, opponendo una resistenza minore in corrispondenza di ogni porta di trattamento.

In Tabella 4.3 sono state rappresentate le perdite di carico che si hanno in corrispondenza dei gate con lunghezza $l_{g,2}$ (5m) ed $l_{g,1}$ (7m), rispetto a quelle che si hanno considerando la lunghezza di progetto dei gate $l_{g,d}$ pari a 3.5 m. Dai valori osservati risulta che, considerando la conducibilità idraulica di progetto delle porte $k_{g,d}$, si ha una forte diminuzione delle perdite di carico indotte dalla presenza dei gate. In particolare, per $k_{g,d}$, nei gate 3 e 1 si ha una diminuzione maggiore, compresa tra il 97 e il 99 %, mentre per i gate 4 e 2 si attesta tra il 44 e il 75 %.

Come conseguenza dell'aumento della lunghezza delle porte si registra anche una diminuzione delle perdite di carico in prossimità della parte di "funnel" del sistema (zona impermeabile). In Tabella 4.4 sono riportate le differenze di carico massime in prossimità della parte impermeabile della barriera considerando gate di lunghezza pari a 5 e 7 m, rispetto a quelle massime registrate per le condizioni progettuali (3.5 m), al variare del valore della conducibilità idraulica delle porte. Un gate di lunghezza pari a 5 m genera fino a valori di $k_{g,6} = 1.0 \cdot 10^{-6} \frac{m}{s}$ una diminuzione delle perdite di carico massime di

circa il 5 % mentre, con una lunghezza di 7 m, a pari valore di $k_{g,6}$, la diminuzione si attesta intorno al 10 %.

Tabella 4.3 Perdite di carico nei gate al variare della conducibilità idraulica e della lunghezza delle porte (k_g ed l_g), rispetto alla lunghezza di progetto $l_{g,d}$ (3.5 m)

$\Delta h_g / \Delta h_{g,d}$ (-)	Gate 4		Gate 3		Gate 2		Gate 1	
k_g (m/s)	$l_{g,2}$ (5m)	$l_{g,1}$ (7m)						
$k_{g,d}$ (1.00E-03)	0.36	0.25	0.03	0.02	0.56	0.46	0.02	0.01
$k_{g,2}$ (1.00E-04)	0.41	0.28	0.21	0.11	0.59	0.48	0.14	0.09
$k_{g,4}$ (1.00E-05)	0.60	0.45	0.49	0.32	0.70	0.58	0.40	0.29
$k_{g,6}$ (1.00E-06)	0.80	0.71	0.68	0.58	0.87	0.78	0.58	0.50
$k_{g,8}$ (1.00E-07)	0.90	0.88	0.77	0.74	0.97	0.95	0.65	0.63

Tabella 4.4 Perdite di carico massime nella zona di "funnel" al variare della conducibilità idraulica e della lunghezza delle porte (k_g ed l_g)

$\Delta h_{max} / \Delta h_{max,d}$ (-)		
k_g (m/s)	$l_{g,2}$ (5m)	$l_{g,1}$ (7m)
$k_{g,d}$ (1.00E-03)	0.96	0.92
$k_{g,2}$ (1.00E-04)	0.96	0.91
$k_{g,4}$ (1.00E-05)	0.94	0.89
$k_{g,6}$ (1.00E-06)	0.95	0.90
$k_{g,8}$ (1.00E-07)	0.99	0.97

4.3 Portate di flusso di falda in ingresso al sistema PRB

Le portate transitive attraverso il sistema sono state calcolate dai risultati delle simulazioni eseguite per il calcolo delle perdite di carico mediante il programma "Zone Budget". Tale calcolo permette di ottenere dei grafici in cui sono riportate le portate in ingresso in ogni gate di trattamento (in m^3/d). Come nei casi precedenti la determinazione delle portate è stata effettuata al variare dei due parametri analizzati (lunghezza $l_{g,d}$ e conducibilità idraulica $k_{g,d}$) (Figura 4.10).

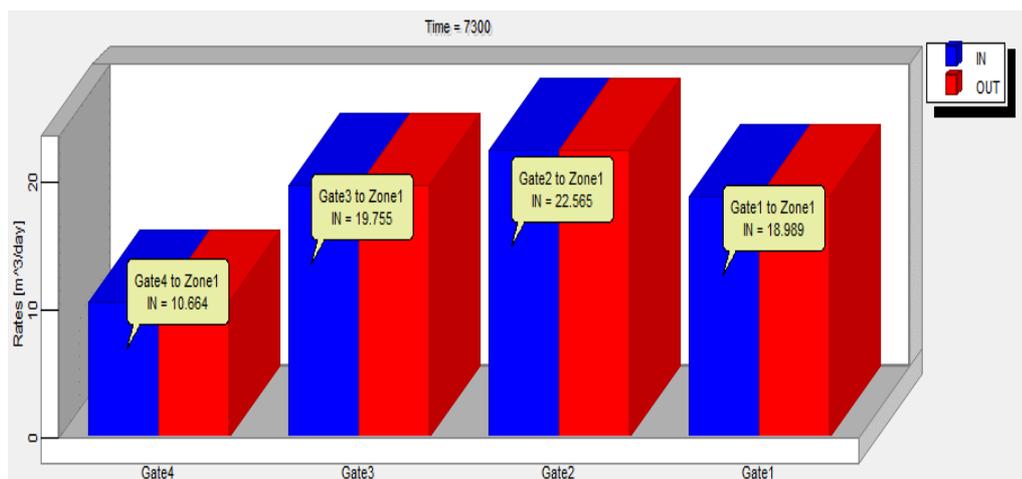


Figura 4.10 Esempio di output delle portate transitive nei gate nelle condizioni di progetto ($l_{g,d}$ e $k_{g,d}$)

I risultati ottenuti per le tre condizioni di lunghezza analizzate (3.5, 5 e 7 m), riportati nell'Allegato A, Tabella 0.2, Tabella 0.3 e Tabella 0.4, sono stati rappresentati in tre grafici, in cui sono riportati gli andamenti delle portate in ingresso in ogni gate di trattamento, al variare del valore di conducibilità idraulica. I grafici mostrano degli andamenti simili al variare della lunghezza, con dei leggeri aumenti all'aumentare di quest'ultima. Per questo motivo sono stati riportati solo gli andamenti delle portate relativi alla lunghezza dei gate di progetto pari a 3.5m (Figura 4.11); per gli altri due casi si rimanda all'Allegato A, Figura 0.4 e Figura 0.5.

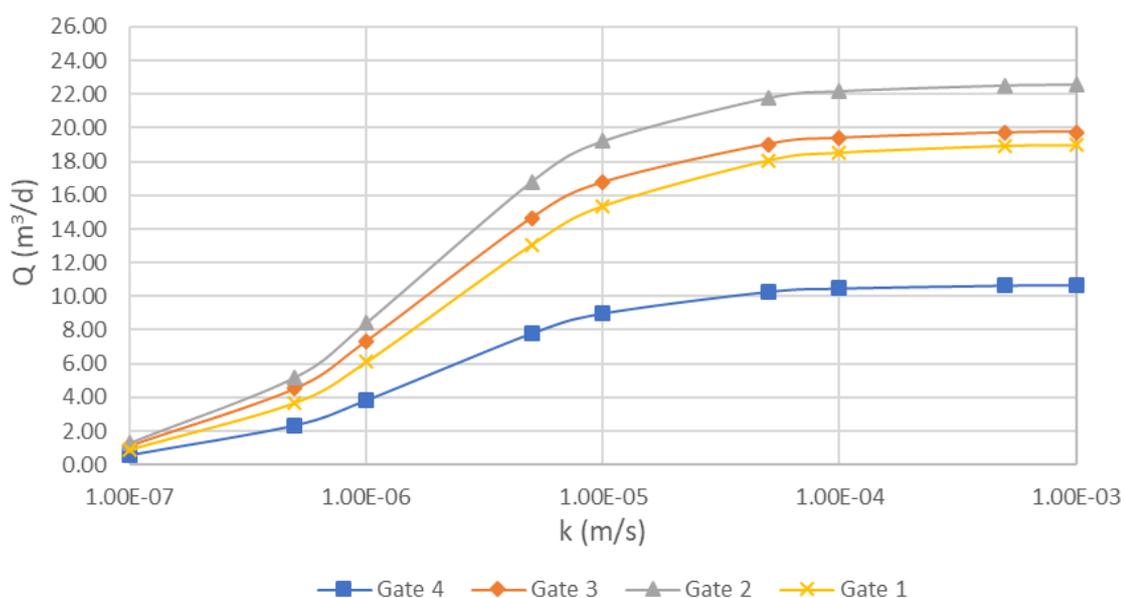


Figura 4.11 Andamento delle portate di flusso di falda in ingresso ai gate di trattamento al variare della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate $l_{g,d}$ (3.5 m)

I risultati riportati in Figura 4.11 mostrano come attraverso il gate 2 e il gate 4 transitano sempre rispettivamente le portate maggiori e minori con una differenza dei valori di circa il doppio. Tale discostamento è dovuto alla localizzazione dei gate di trattamento rispetto alla piezometria sito-specifica. In particolare, il parametro che regola la portata in ingresso nei gate è rappresentato dal gradiente idraulico locale (Equazione di Darcy). Dall'analisi della piezometria riportata in Figura 4.3 è possibile osservare come il valore di tale parametro risulti maggiore in prossimità del gate 2 rispetto al gate 4.

I trend generali, relativamente ad ogni gate, sono caratterizzati da un andamento decrescente delle portate in ingresso alle porte di trattamento al diminuire del valore di conducibilità idraulica. In particolare, è possibile osservare che la diminuzione dei valori riscontrati risulta piuttosto lenta fino al valore $k_{g,3} = 5.0 \cdot 10^{-5} \frac{m}{s}$, mentre per valori minori si ha un decremento molto più marcato. La condizione peggiore si ha per $k_{g,8} = 1.0 \cdot 10^{-7} \frac{m}{s}$, in cui, per ogni gate di trattamento i valori scendono al di sotto di $1 \text{ m}^3/\text{d}$. In Tabella 4.5 sono state rappresentate le percentuali di portate in ingresso al diminuire del valore k_g rapportate al valore di progetto $k_{g,d} = 1.0 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s}$. Per gli stessi valori ottenuti per i valori di lunghezza dei gate $l_{g,2}$ (5m) e $l_{g,1}$ (7m), si rimanda all'Allegato A, Tabella 0.5 e Tabella 0.6.

Tabella 4.5 Portate di flusso di falda (%) in ingresso a gate di trattamento con lunghezza $l_{g,d}$ (3.5 m) al variare della conducibilità idraulica, rispetto al valore di progetto $k_{g,d}$

Gate $s_{g,d}$ (1.5 m), $l_{g,d}$ (3.5m)	Q_{in} (%)				
	4	3	2	1	Tot.
$k_{g,1}$ (5.00E-04 m/s)	99.79	99.79	99.80	99.72	99.77
$k_{g,2}$ (1.00E-04 m/s)	98.19	98.19	98.28	97.60	98.06
$k_{g,3}$ (5.00E-05 m/s)	96.34	96.38	96.53	95.21	96.11
$k_{g,4}$ (1.00E-05 m/s)	84.30	84.90	85.16	80.93	83.84
$k_{g,5}$ (5.00E-06 m/s)	73.19	74.24	74.50	68.85	72.74
$k_{g,6}$ (1.00E-06 m/s)	35.99	37.12	37.28	32.12	35.68
$k_{g,7}$ (5.00E-07 m/s)	22.04	22.84	22.93	19.36	21.83
$k_{g,8}$ (1.00E-07 m/s)	5.38	5.60	5.62	4.65	5.32

La stessa tipologia di risultati è stata ottenuta considerando le altre due lunghezze analizzate ($l_{g,2} = 5 \text{ m}$ ed $l_{g,1} = 7 \text{ m}$). Sono stati quindi calcolati i valori delle portate in ingresso rispetto alle condizioni di progetto ($l_{g,d} = 3.5 \text{ m}$), riportati nelle Tabella 4.6 e Tabella 4.7.

Tabella 4.6 Portate di flusso di falda in ingresso a gate di trattamento con lunghezza $l_{g,2}$ (5 m) al variare della conducibilità idraulica, rispetto a quelle in ingresso per porte di lunghezza $l_{g,d}$ (3.5 m)

Gate $s_{g,d}$ (1.5 m), $l_{g,2}$ (5m)	$Q_{in}/Q_{in,d}$ (-)				
	4	3	2	1	Tot.
$k_{g,d}$ (1.00E-03 m/s)	1.06	1.03	1.03	1.04	1.04
$k_{g,1}$ (5.00E-04 m/s)	1.06	1.03	1.03	1.04	1.04
$k_{g,2}$ (1.00E-04 m/s)	1.06	1.04	1.04	1.04	1.04
$k_{g,3}$ (5.00E-05 m/s)	1.07	1.04	1.04	1.05	1.05
$k_{g,4}$ (1.00E-05 m/s)	1.09	1.07	1.08	1.08	1.08
$k_{g,5}$ (5.00E-06 m/s)	1.11	1.10	1.11	1.10	1.11
$k_{g,6}$ (1.00E-06 m/s)	1.21	1.21	1.24	1.20	1.22
$k_{g,7}$ (5.00E-07 m/s)	1.25	1.26	1.29	1.24	1.27
$k_{g,8}$ (1.00E-07 m/s)	1.31	1.33	1.37	1.29	1.33

Tabella 4.7 Portate di flusso di falda in ingresso a gate di trattamento con lunghezza $l_{g,1}$ (7 m) al variare della conducibilità idraulica, rispetto a quelle in ingresso per porte di lunghezza $l_{g,d}$ (3.5 m)

Gate $s_{g,d}$ (1.5 m), $l_{g,1}$ (7m)	$Q_{in}/Q_{in,d}$ (-)				
	4	3	2	1	Tot.
$k_{g,d}$ (1.00E-03 m/s)	1.12	1.07	1.07	1.08	1.08
$k_{g,1}$ (5.00E-04 m/s)	1.12	1.07	1.07	1.09	1.08
$k_{g,2}$ (1.00E-04 m/s)	1.13	1.08	1.07	1.10	1.09
$k_{g,3}$ (5.00E-05 m/s)	1.14	1.08	1.08	1.11	1.10
$k_{g,4}$ (1.00E-05 m/s)	1.19	1.13	1.13	1.17	1.15
$k_{g,5}$ (5.00E-06 m/s)	1.24	1.18	1.19	1.24	1.21
$k_{g,6}$ (1.00E-06 m/s)	1.47	1.42	1.43	1.48	1.45
$k_{g,7}$ (5.00E-07 m/s)	1.59	1.54	1.55	1.60	1.56
$k_{g,8}$ (1.00E-07 m/s)	1.75	1.71	1.73	1.76	1.73

Come è possibile osservare dai dati riportati nelle precedenti tabelle, l'aumento della lunghezza dei gate porta ad un aumento della portata in ingresso in ognuna delle porte di trattamento. In particolare, analizzando i valori delle portate totali in ingresso nei gate con valori di conducibilità idraulica $k_{g,d}$, risulta che queste aumentino del 4 % se i gate presentano una lunghezza di 5 m (Tabella 4.6) e dell'8 % nel caso di 7 m (Tabella 4.7). È interessante notare come al diminuire della k_g , la percentuale di portata in ingresso in questi due casi, aumenti di molto rispetto alle condizioni di progetto. Ciò suggerisce che, volendo considerare delle condizioni di malfunzionamento del sistema dovute all'intasamento delle porte da parte di materiali fini, a una cattiva manutenzione o a qualsiasi tipo di fenomeno che induca una diminuzione della conducibilità idraulica delle

porte di trattamento, aumentare la lunghezza dei gate assicurerebbe una soluzione a favore di sicurezza dal punto di vista della portata che viene trattata.

Portate per unità di lunghezza

Per avere un dato sulla portata in ingresso in ognuno dei gate di trattamento indipendente dalla lunghezza dei gate considerata (l_g) sono state calcolate, per il caso di lunghezza di progetto dei gate $l_{g,d}$ (3.5 m), le portate per unità di lunghezza attraverso l'equazione (derivante dall'equazione di Darcy):

$$\frac{Q}{l_g} = k_g \cdot i \cdot b \quad (\text{XIV})$$

- in cui k_g [L/T], rappresenta la conducibilità idraulica dei gate di trattamento;
- i [L/L], il gradiente idraulico in prossimità della barriera reattiva, calcolato attraverso l'Equazione (XIII);
- b [L], lo spessore saturo in prossimità delle porte.

I risultati ottenuti sono stati rappresentati in un grafico, riportato in Figura 4.11, in cui sono riportate le portate per unità di lunghezza dei gate (in m^2/d) in funzione della lunghezza del sistema, per il caso di conducibilità idraulica $k_{g,d} = 1.0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$.

Dagli andamenti riportati in Figura 4.12 è possibile notare che, come era lecito attendersi, lungo la parte impermeabile della barriera (“funnel”) transiti una portata per unità di lunghezza pari a zero; nelle zone in cui, invece, sono posizionate le porte di trattamento, sono presenti dei picchi. In particolare, i picchi riscontrati sono congruenti con i risultati precedentemente riscontrati, in quanto l'afflusso maggiore si ha sempre per il gate 2 (circa $8 \text{ m}^2/\text{d}$), mentre il minore si riscontra per il gate 4 (circa $5.5 \text{ m}^2/\text{d}$).

I risultati relativi ai valori di conducibilità idraulica dei gate $k_{g,2}$, $k_{g,4}$, $k_{g,6}$ e $k_{g,8}$ (Tabella 3.1) sono riportati in Figura 4.13 e Figura 4.14. Dagli andamenti riportati in tali grafici, è possibile osservare come il valore $Q/l_{g,d}$ diminuisca dello stesso ordine di grandezza della conducibilità idraulica considerata, passando da valori dell'ordine di $10^{-4} \text{ m}^2/\text{d}$ considerando $k_{g,2}$, a valori dell'ordine di $10^{-7} \text{ m}^2/\text{d}$ nel caso di $k_{g,8}$.

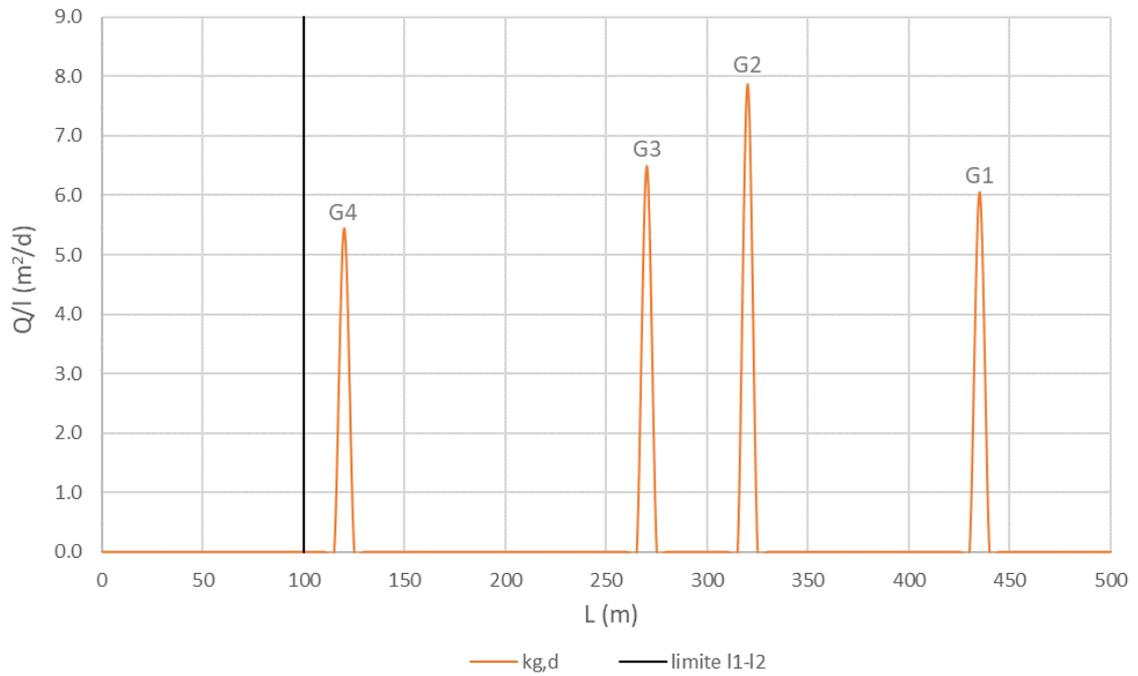


Figura 4.12 Portate per unità di lunghezza in ingresso nei gate (lunghezza $l_{g,d}$ e conducibilità idraulica $k_{g,d}$)

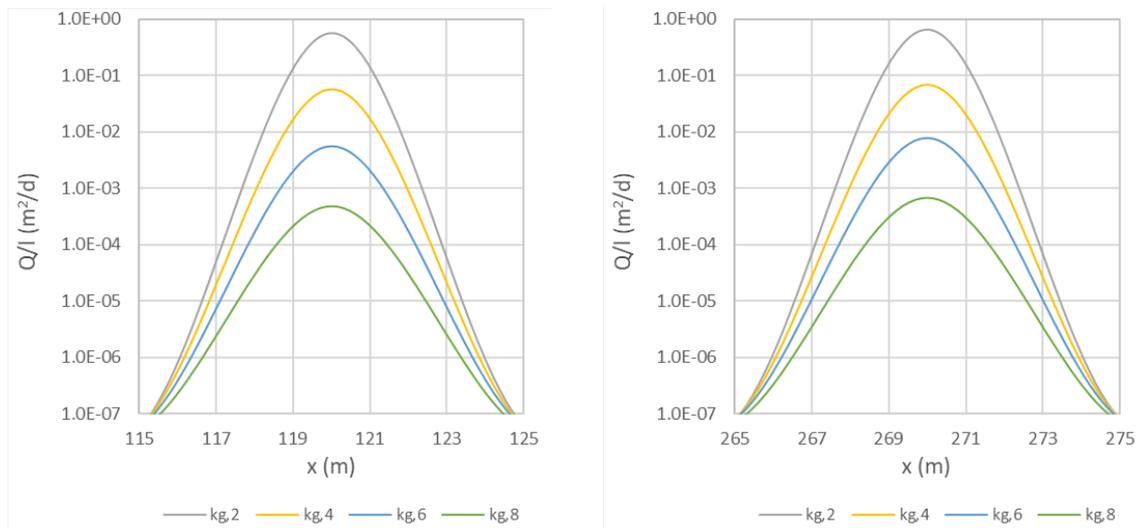


Figura 4.13 Portata per unità di lunghezza ($l_{g,d}$) al variare di k_g in ingresso nel gate 4 (sx) e nel gate 3 (dx). Asse y logaritmico.

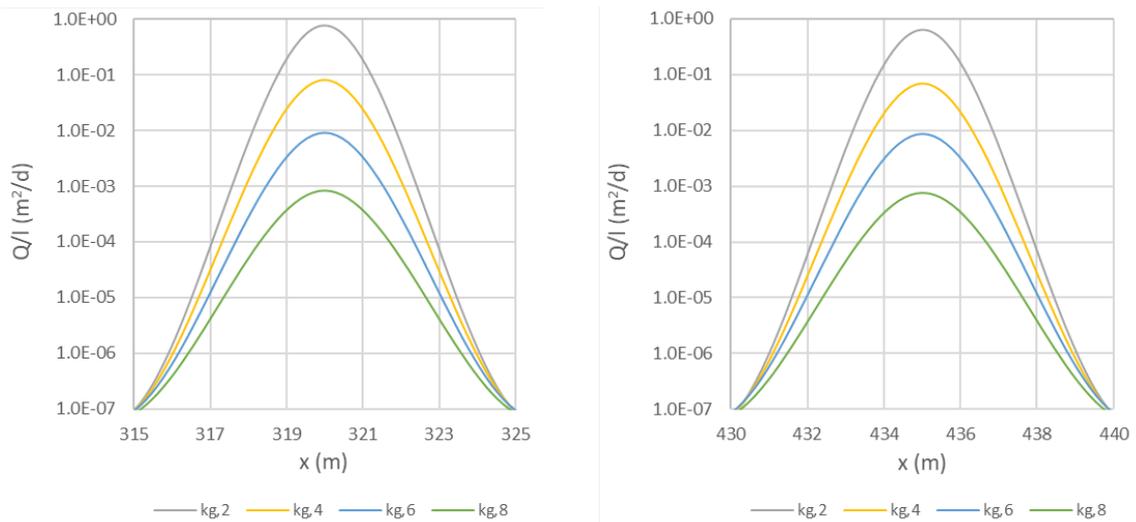


Figura 4.14 Portata per unità di lunghezza ($l_{g,d}$) al variare di k_g in ingresso nel gate 2 (sx) e nel gate 1 (dx). Asse y logaritmico.

I risultati ottenuti finora mostrano come la lunghezza delle porte di trattamento sia proporzionale al miglioramento delle performance del sistema. In particolare, aumentando la lunghezza dei gate rispetto al caso di progetto ($l_{g,d} = 3.5\text{m}$), a pari valore di k_g , si assiste a una diminuzione delle perdite di carico idraulico generate dalla presenza del sistema, sia in prossimità della zona impermeabile sia di quella permeabile (gate). Di conseguenza, si registra anche un aumento delle portate di flusso transitanti attraverso i gate di trattamento, il cui valore risulta differente in ognuno dei 4 gate analizzati a causa della loro localizzazione rispetto alla piezometria sito-specifica (molto variabile). Inoltre, da tutte le valutazioni eseguite, si evidenzia la necessità di garantire una corretta operatività dei gate di trattamento, in riferimento al loro valore di conducibilità idraulica di progetto. Infatti, una eventuale perdita di permeabilità della zona reattiva genera, da parte del sistema, maggiori resistenze idrauliche opposte al flusso di falda, che si traducono in una perdita di efficienza del sistema.

4.4 Verifica dell'efficienza del sistema PRB

4.4.1 Stima dell'area di flusso di falda catturata dal sistema

Per verificare l'intervallo ottimale di conducibilità idraulica delle porte di trattamento al fine della bonifica di un plume contaminato è stata eseguita una stima della variazione dell'area catturata dal sistema PRB nelle condizioni precedentemente analizzate, al variare del valore di conducibilità idraulica delle porte di trattamento, tenendo invece fissa la larghezza delle porte reattive.

In particolare, il calcolo eseguito si basa sull'ipotesi che, in prima approssimazione, possa ritenersi accettabile una diminuzione del 20% dell'area catturata rispetto alle condizioni di progetto (condizioni ottimali).

Attraverso l'utilizzo del "Particle Tracking" sono state eseguite una serie di simulazioni per analizzare la capacità del sistema PRB di catturare il flusso di falda presente a monte del sistema stesso. Dai risultati ottenuti è stato definito un fronte di cattura perpendicolare alle linee di flusso, a distanza fissa dalla barriera, ed è stata stimata l'area catturata dal sistema al diminuire del valore di conducibilità idraulica, come mostrato in Figura 4.15 e Figura 4.16.

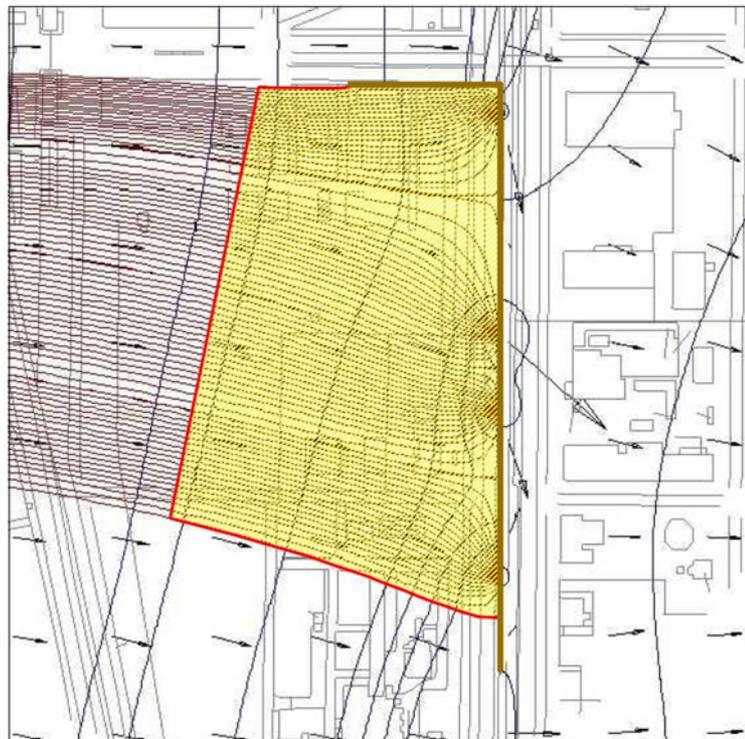


Figura 4.15 Area catturata dalla barriera reattiva con gate di lunghezza $l_{g,d}$ e conducibilità idraulica $k_{g,d}$

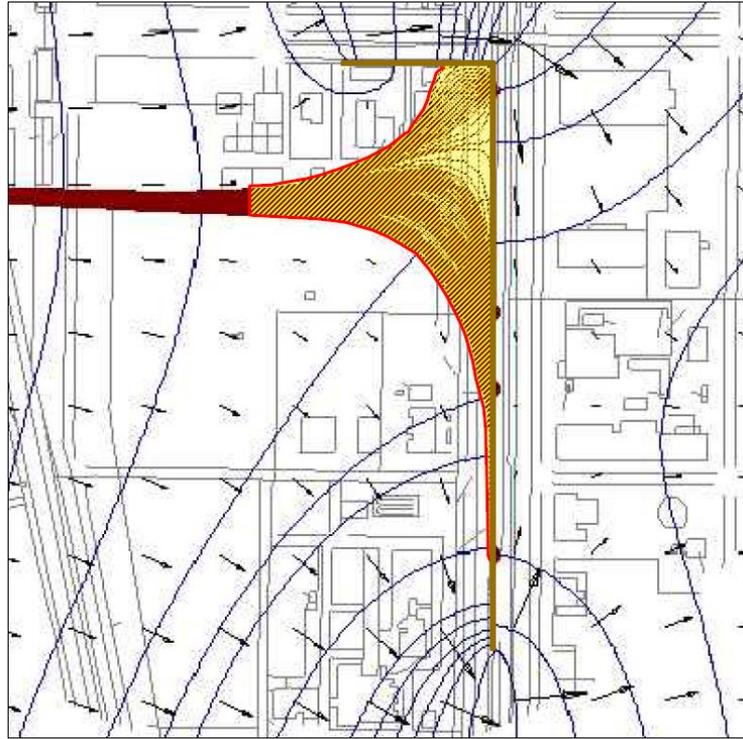


Figura 4.16 Area catturata dalla barriera reattiva con gate di lunghezza $l_{g,d}$ e conducibilità idraulica $k_{g,8}$

Le due figure precedenti rappresentano, a titolo di esempio, gli output ottenuti considerando gate di lunghezza $l_{g,d}$ (3.5m) nei due casi estremi di conducibilità idraulica, $k_{g,d} = 1.0 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s}$ (Figura 4.15) e $k_{g,8} = 1.0 \cdot 10^{-7} \frac{m}{s}$ (Figura 4.16). Nei due casi illustrati, risulta evidente la netta diminuzione della capacità del sistema di catturare il flusso di falda. Sono state quindi stimate tutte le aree catturate (A_c) al diminuire del valore di k_g e al variare della lunghezza dei gate l_g e sono stati rappresentati i rapporti di tale aree rispetto alle condizioni di progetto $k_{g,d}$ (Figura 4.17, Figura 4.18 e Figura 4.19):

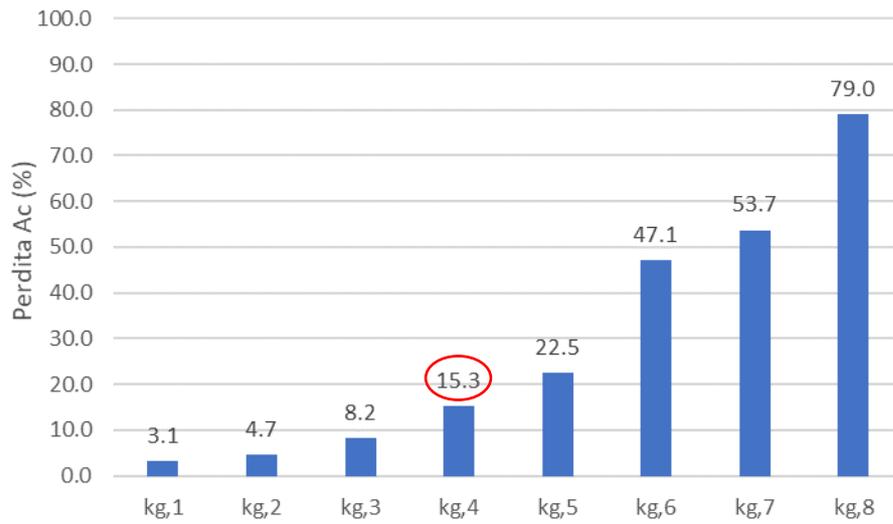


Figura 4.17 Diminuzione dell'area catturata dal sistema al diminuire della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate 3.5 m

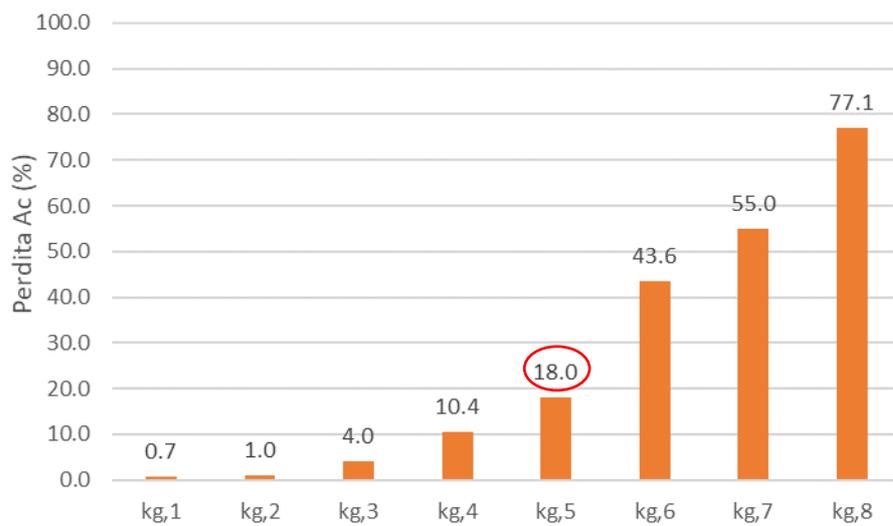


Figura 4.18 Diminuzione dell'area catturata dal sistema al diminuire della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate 5 m

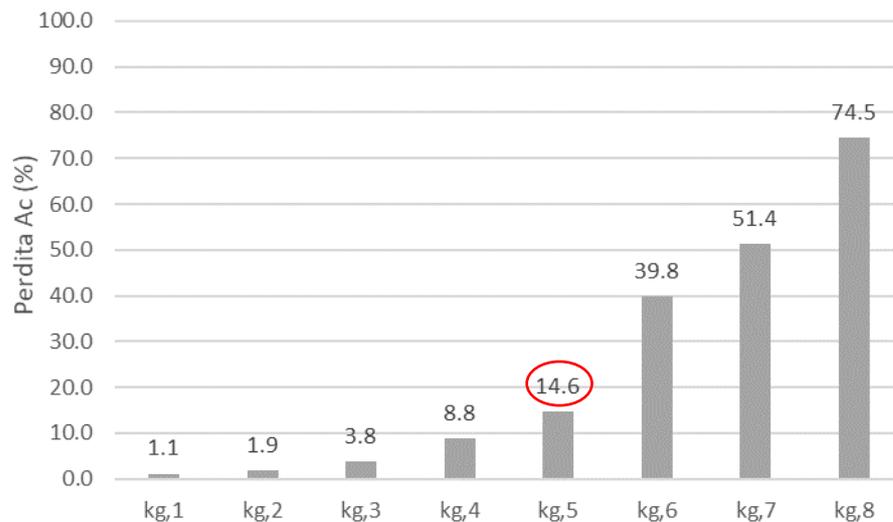


Figura 4.19 Diminuzione dell'area catturata dal sistema al diminuire della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate 7 m

I trend ottenuti nelle precedenti figure mostrano un comportamento simile, con una perdita dell'area catturata crescente al diminuire della conducibilità idraulica dei gate. In particolare, nel caso di gate con lunghezza 3.5 m (Figura 4.17), la diminuzione della conducibilità idraulica al di sotto del valore $k_{g,4} = 1.0 \cdot 10^{-5} \frac{m}{s}$ non garantirebbe più una cattura del flusso accettabile mentre negli altri due casi si potrebbe arrivare fino a un valore pari a $5.0 \cdot 10^{-6} \frac{m}{s}$. Questo perché l'aumento della lunghezza dei gate assicura, a parità di k_g , una sezione trasversale della zona reattiva (rispetto alla direzione del flusso di falda) più grande e quindi una cattura del flusso maggiore.

Ultimate le considerazioni sul comportamento del flusso di falda al variare dei parametri idraulici della barriera, si è cercato di valutare l'influenza di tali variazioni sul trasporto del dicloroetano in falda. È stata quindi creata una mappa delle concentrazioni del 1,2-DCA in prossimità della barriera, da dati recentemente reperiti, attraverso il software "Surfer 16" (metodo di interpolazione "Kiging"). In tale mappa, riportata in Figura 4.20, è stato impostato come limite inferiore di visualizzazione delle concentrazioni, il valore limite imposto dalla legge per il dicloroetano pari a 3 mg/L. Successivamente, in assenza di altre informazioni, dai dati ricavati dal modello, è stata sovrapposta l'area di cattura ricavata dalle condizioni ottimali di funzionamento dei gate ($k_{g,d}$) ed è stato ipotizzato un fronte contaminante come mostrato in Figura 4.20 (linea "viola"). L'estensione del fronte contaminante ipotizzato è stata simulata sul modello attraverso l'utilizzo del "Particle Tracking". In tutti i casi di lunghezze dei gate analizzate, i risultati hanno evidenziato una perdita di efficienza idraulica da parte del sistema PRB.

In particolare, come mostrato per il caso di porte con lunghezza 3.5 m in Figura 4.21 e Figura 4.22, un valore della conducibilità dei gate di trattamento pari a $k_{g,3} = 5.0 \cdot 10^{-5} \frac{m}{s}$ non assicura più la completa cattura del flusso di falda contaminato. Infatti, come è possibile osservare in Figura 4.22, in questo caso le porte di trattamento opporrebbero una resistenza al flusso tale da generare l'aggiramento della barriera da parte di alcune particelle di flusso che contengono il contaminante.

Questa analisi preliminare, suggerisce che anche a seguito di problemi che possano diminuire il valore di conducibilità idraulica dei gate di trattamento, come l'intasamento da parte di particelle fini o una cattiva manutenzione del sistema, bisogna fare attenzione affinché tale valore non scenda al di sotto di $k_{g,3} = 5.0 \cdot 10^{-5} \frac{m}{s}$, altrimenti verrebbero vanificati l'utilità e lo scopo primario, per il quale verrà realizzata la barriera reattiva. Inoltre, i principi teorici per il corretto funzionamento idraulico da parte di un sistema PRB, indicano che la conducibilità idraulica che caratterizza i gate di trattamento deve essere molto maggiore rispetto a quella del corpo acquifero. Di conseguenza, considerando che, dai dati reperiti, nella zona di interesse l'acquifero è caratterizzato da una conducibilità idraulica dell'ordine di $10^{-5} \frac{m}{s}$, si suggerisce che la conducibilità idraulica dei gate non dovrebbe mai scendere al di sotto del valore $k_{g,2} = 1.0 \cdot 10^{-4} \frac{m}{s}$.

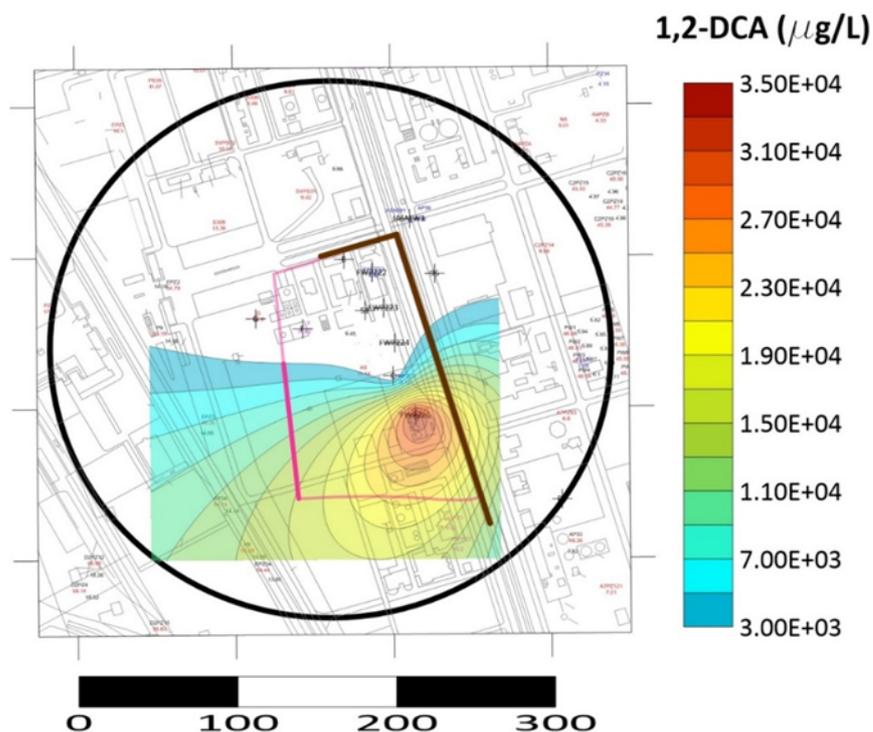


Figura 4.20 Cattura del fronte contaminante ipotizzato (linea viola) da parte del sistema PRB nel caso di gate con conducibilità idraulica $k_{g,d}$ e lunghezza $l_{g,d}$

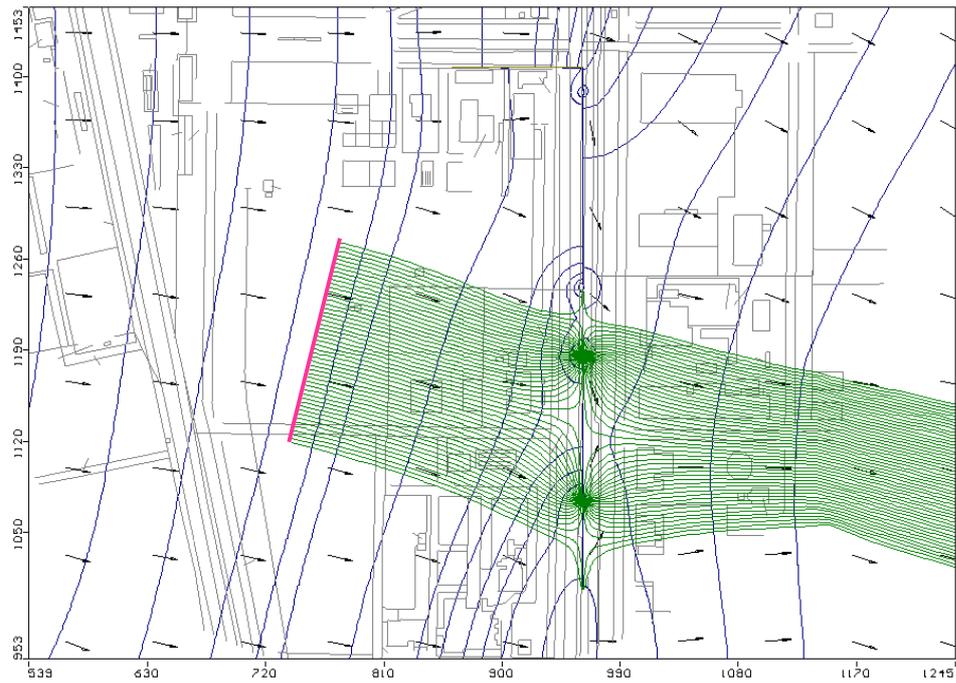


Figura 4.21 Mappa delle concentrazioni di dicloroetano e fronte di cattura del contaminante ipotizzato (linea "viola"). Gate di lunghezza 3.5 m e conducibilità idraulica $k_{g,3}$

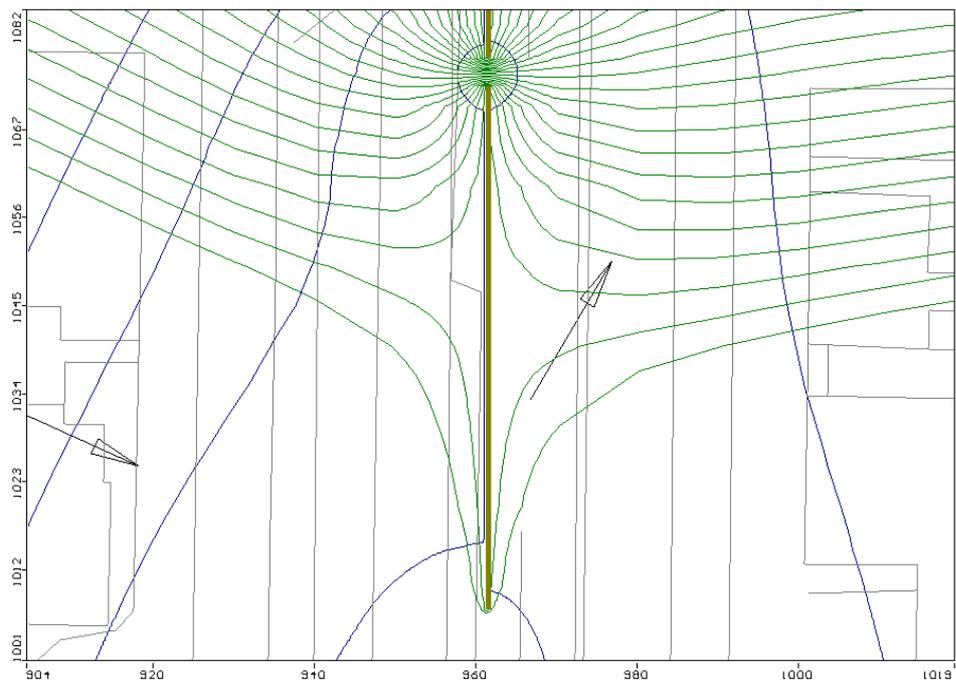


Figura 4.22 Aggiramento della barriera da parte del contaminante (zoom della Figura 4.21)

4.4.2 Verifica trattamento con Fe⁰

In fase di progettazione è stato fissato come obiettivo un abbattimento del DCA in ingresso al reattivo composto da Fe⁰ e catalizzatore di tipo KEOPS™ compreso tra l'80 e il 90% (valore medio 85%). Attraverso l'Equazione (VIII) è stato quindi calcolato il $CT_{85\%,DCA}$, rappresentante il tempo di contatto che ogni filtro deve garantire affinché avvenga la rimozione dell'85% del dicloroetano, risultato pari a 49.7 h.

Dai risultati ottenuti dal modello, è stato calcolato il tempo di percorrenza del flusso attraverso i gate di trattamento, per verificare se le dimensioni progettuali delle porte e gli altri due casi di lunghezza analizzati garantissero il rispetto del valore obiettivo. In particolare, dall'Equazione di Darcy è possibile scrivere il tempo di percorrenza come:

$$t_p = \frac{s_g(l)}{k_g \cdot i(l)} \quad (XV)$$

In cui:

- s_g [L], rappresenta lo spessore delle porte di trattamento (parametro di progetto pari a 1.5m);
- k_g [L/T], la conducibilità idraulica dei gate ($k_{g,d} = 1 \cdot 10^{-3} m/s$);
- i [L/L], il gradiente idraulico in prossimità di ogni porta di trattamento (calcolato da modello).

Il valore del gradiente idraulico, come discusso precedentemente, risulta differente nelle zone in cui sono posizionate le quattro porte di trattamento.

È stato quindi eseguito il calcolo per ogni lunghezza considerata e, il valore di t_p riscontrato, è stato confrontato con il valore di $CT_{85\%,DCA}$. Per avere un abbattimento della concentrazione entro gli obiettivi fissati dal progetto si deve verificare la seguente condizione:

$$t_p \geq CT_{85\%,DCA} \quad (XVI)$$

I valori ottenuti, riportati in Tabella 4.8, mostrano che, sebbene i tempi di percorrenza tendano ad aumentare all'aumentare della lunghezza considerata, la condizione (XVI) non risulta verificata per nessun caso analizzato. I valori riscontrati appaiono molto minori rispetto al valore $CT_{85\%,DCA}$ e ciò rappresenta un problema per l'efficienza di trattamento del sistema, andando a gravare sul post trattamento con carbone attivo.

Tabella 4.1 Tempi di percorrenza del flusso attraverso le porte della barriera reattiva al variare della lunghezza delle porte analizzate, considerando lo spessore di progetto dei gate $s_{g,d}$ (1.5m)

Gate	t_p (h)			
	$s_{g,d}$ (1.5m)	$l_{g,d}$ (3.5m)	$l_{g,2}$ (5m)	$l_{g,1}$ (7m)
4		5.0	5.8	7.9
3		4.8	6.6	6.8
2		3.6	7.4	6.2
1		3.7	4.7	9.0

Di conseguenza, sono state eseguite diverse simulazioni (sul modello) per ricavare le dimensioni geometriche dei gate di trattamento che consentano il rispetto della condizione (XVI). In particolare, in tali simulazioni sono stati tenuti fissi i valori delle lunghezze ($l_{g,d}$, $l_{g,1}$, $l_{g,2}$) variando, di volta in volta, il valore dello spessore delle porte. Lo spessore (s_g) è stato aumentato, con una discretizzazione di 0.1 m, fino al raggiungimento del valore di t_p desiderato (calcolato dai risultati del modello mediante l'Equazione XV) in ognuno dei gate. I risultati ottenuti sono stati rappresentati in Figura 4.23:

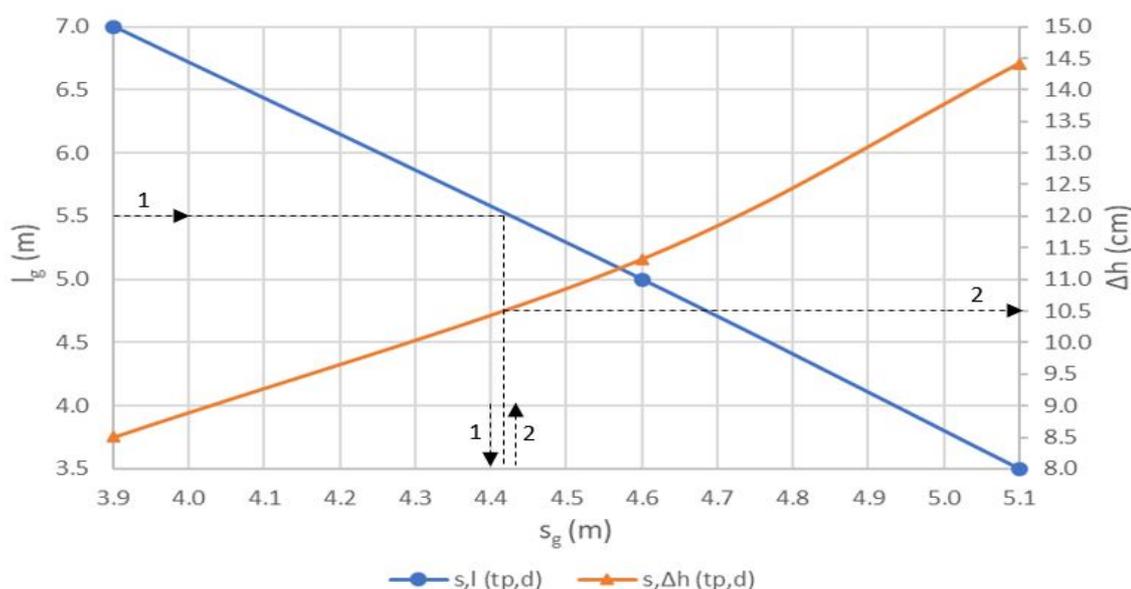


Figura 4.23 Andamento degli spessori dei gate di trattamento in funzione delle lunghezze e relative perdite di carico

Le due curve riportate in Figura 4.23, rappresentano rispettivamente le combinazioni di lunghezze delle porte di trattamento analizzate in funzione degli spessori ottimali che assicurano il rispetto del $CT_{85\%,DCA} = 49.7 h$ (es. percorso 1, curva “blu”), e gli andamenti delle perdite di carico associate agli spessori precedenti (es. percorso 2, curva “arancione”). Le differenze di carico rappresentate sono le massime riscontrate nei quattro gate, in ogni caso considerato.

La prima curva (“blu”) presenta un andamento decrescente: all’aumentare della lunghezza delle porte di trattamento è sufficiente uno spessore minore per rispettare le condizioni richieste. In particolare, per gate di lunghezza 3.5 m è necessario uno spessore di 5.1 m, per porte lunghe 5 m uno spessore di 4.6 m, mentre per gate lunghi 7 m di 3.9 m.

La seconda curva (“arancione”), invece, presenta un andamento monotono crescente, con valori delle perdite di carico che aumentano all’aumentare degli spessori delle porte. In particolare, i valori delle perdite di carico nei gate variano tra valori di 8.5 cm nel caso di gate di lunghezza pari a 7 m, e valori di 14.5 cm, per gate di lunghezza 3.5 m. Sebbene considerare porte con una lunghezza doppia rispetto alle condizioni di progetto porti a quasi un dimezzamento delle perdite di carico massime nei gate, i valori osservati in tutti i casi analizzati possono comunque ritenersi accettabili in quanto sono dell’ordine del centimetro.

Successivamente, per ognuno dei casi di lunghezza (e conseguentemente di spessore) ottimali sono state eseguite delle simulazioni per valutare l’andamento delle perdite di carico nelle porte al variare della loro conducibilità idraulica (k_g), come mostrato in Figura 4.24:

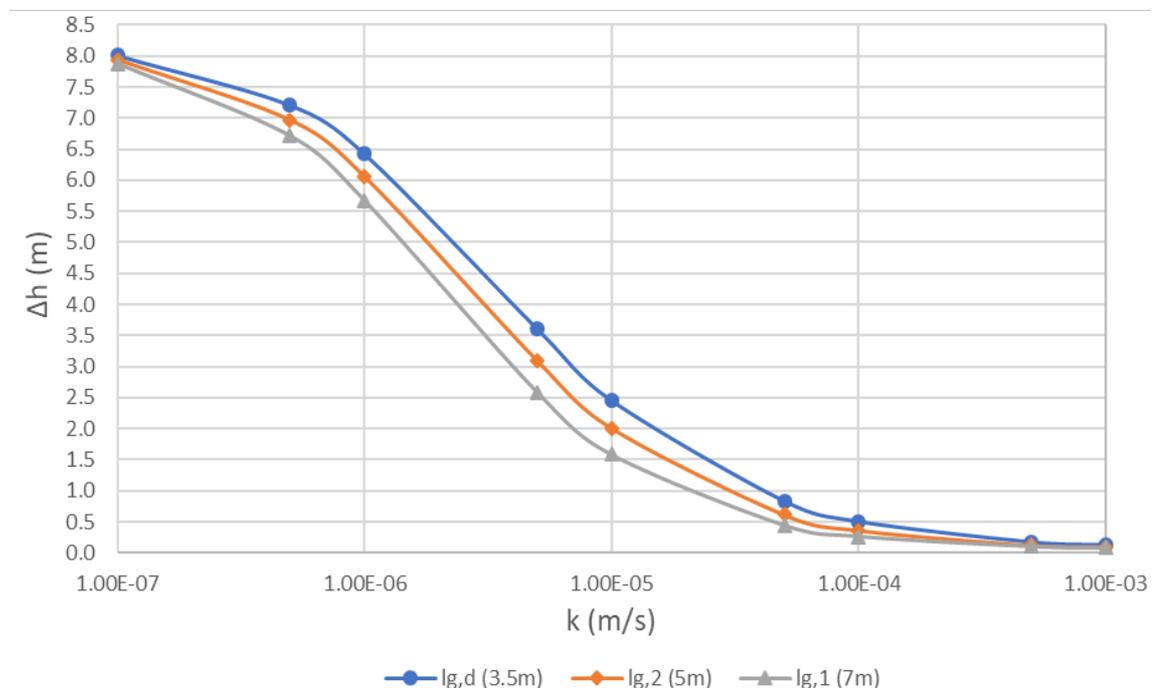


Figura 4.24 Perdite di carico nei gate di trattamento nelle condizioni geometriche ottimali, al variare della conducibilità idraulica dei gate

Tali andamenti risultano molto simili tra loro; in particolare, le perdite di carico in corrispondenza delle porte diminuiscono all'aumentare della loro lunghezza, in accordo con i risultati ottenuti precedentemente.

Sicuramente, valori di conducibilità idraulica delle porte minori o uguali del valore $k_{g,6} = 1.0 \cdot 10^{-6} \frac{m}{s}$ non sono ritenuti accettabili, in quanto i valori delle perdite di carico riscontrati, compresi tra circa 5.5 m e 8 m, risultano molto elevati. Ciò potrebbe generare una resistenza al passaggio del flusso di falda tale da provocare il by-pass del sistema PRB e un eccessivo innalzamento del livello di monte. Per di più, per quanto discusso nel paragrafo precedente, i valori di conducibilità idraulica delle porte devono essere maggiori rispetto a quello che caratterizza il sistema acquifero (pari a $2.9 \cdot 10^{-5} \frac{m}{s}$). Si conclude quindi che gli aumenti delle perdite di carico in funzione della lunghezza dei gate considerata, osservati nel range di conducibilità che va da $k_{g,d} = 1.0 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s}$ a $k_{g,2} = 1.0 \cdot 10^{-4} \frac{m}{s}$, risultino poco variabili e possano comunque ritenersi accettabili ($0.25 \text{ m} \leq \Delta h \leq 0.5 \text{ m}$). Inoltre, bisogna considerare che le perdite di carico calcolate sono legate solamente al valore di conducibilità idraulica delle porte, e che a queste dovranno aggiungersi quelle relative alla specifica composizione impiantistica dei filtri.

Tutte le considerazioni fatte finora sui tempi di percorrenza del flusso di falda attraverso le porte di trattamento non tengono conto della porosità del materiale reattivo di riempimento.

Di conseguenza, ipotizzando che l'intero volume delle porte di trattamento verrà riempito con Fe^0 , attraverso l'Equazione (VII) sono stati calcolati i tempi di contatto (CT) relativi ad ogni gate. Nei calcoli eseguiti, il valore di porosità (n) del ferro zerovalente considerato è stato quello indicato in fase di progettazione come valore rappresentativo del reattivo KEOPSTM, pari a 0.35. Nell'Equazione (VII) il valore delle portate in ingresso (Q) è stato calcolato dagli output ottenuti utilizzando "Zone Budget" con gate di conducibilità idraulica $k_{g,d}$, riportati in Allegato A, Tabella 0.2, Tabella 0.3 e Tabella 0.4; i volumi dei filtri sono stati calcolati dal prodotto tra la sezione del filtro perpendicolare al flusso e il valore degli spessori ottimali precedentemente ricavato (s_g). In particolare, la sezione trasversale è stata ottenuta considerando il prodotto tra la lunghezza dei gate (l_g) e lo spessore saturo (b) in prossimità delle porte, la cui valutazione è stata resa possibile dagli output ottenuti dal modello.

Successivamente, ipotizzando che il dicloroetano presenti una concentrazione in ingresso ad ogni gate di trattamento pari al valore di concentrazione massima riscontrato

di 34 mg/L (riportato in Tabella 2.1), è stato possibile calcolare mediante le Equazioni (V) ed (IX) le concentrazioni in uscita dal filtro a Fe⁰ e le percentuali di abbattimento. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 4.2.

In particolare, per il calcolo della cinetica di degradazione λ , Equazione (VI), è stato utilizzato il valore del tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$) del dicloroetano, riportato in Tabella 2.2, a cui è stato sommato il valore della deviazione standard.

Tabella 4.2 Verifica del dimensionamento dei filtri a base di ferro zerovalente (Fe⁰) con valore di porosità $n = 0.35$. Il colore delle celle fa riferimento alla verifica delle prestazioni dei filtri (verde: $CT \geq CT_{85\%,DCA}$, giallo: $CT < CT_{85\%,DCA}$)

Contaminante: 1,2-DCA – Filtro a Fe ⁰								
Gate	n (-)	l _g (m)	s _g (m)	CT _{85%,d} (h)	CT (h)	CT/CT _{85%} (-)	C _{out} (mg/L)	η _{DCA} (%)
4	0.35	3.5	5.1	49.7	54.8	1.1	4.2	87.7
3	0.35	3.5	5.1	49.7	35.7	0.7	8.7	74.4
2	0.35	3.5	5.1	49.7	37.2	0.7	8.2	75.9
1	0.35	3.5	5.1	49.7	35.5	0.7	8.8	74.3
4	0.35	5	4.6	49.7	66.7	1.3	2.7	92.2
3	0.35	5	4.6	49.7	44.5	0.9	6.2	81.7
2	0.35	5	4.6	49.7	46.4	0.9	5.8	83.0
1	0.35	5	4.6	49.7	44.1	0.9	6.3	81.4
4	0.35	7	3.9	49.7	74.7	1.5	2.0	94.2
3	0.35	7	3.9	49.7	51.0	1.0	4.8	85.7
2	0.35	7	3.9	49.7	53.4	1.1	4.4	87.0
1	0.35	7	3.9	49.7	50.1	1.0	5.0	85.2

I risultati riportati in Tabella 4.2 mostrano come, tenendo conto della porosità del ferro, il rispetto del $CT_{85\%,DCA}$ si verifichi solo nel caso di gate con lunghezza 7 m; negli altri due casi analizzati, invece, i tempi di contatto risultano conformi al parametro di progetto solo per quanto riguarda il gate 4. Per le altre tre porte di trattamento si ottiene una concentrazione in uscita del dicloroetano maggiore rispetto a quella prevista da progetto, come dimostrato dai valori di abbattimento (%) minori dell'85 %.

In uscita dal gate 4, sia considerando porte di trattamento di lunghezza pari a 5 m e sia pari a 7 m, si registra una concentrazione del dicloroetano minore del limite di legge pari a 3 mg/L. Ciò significa che, in questi due casi, non risulta necessario eseguire un post trattamento a base di carbone attivo per l'ulteriore rimozione del 1,2-DCA.

4.4.3 Dimensionamento post trattamento con carbone attivo (CA)

Per quanto riguarda il dimensionamento del filtro a carbone attivo è stato ipotizzato di aggiungere a valle di ogni porta di trattamento un filtro con spessore di 0.5 m, lunghezza pari a quella delle porte considerata e altezza allo spessore saturo dell'acquifero presente in quella zona.

Dai dati di concentrazione in uscita ottenuti precedentemente, attraverso l'Equazione (XII), è stato stimato il consumo di carbone attivo nei tre casi analizzati (Tabella 4.3), tenendo conto che, dai risultati ricavati per il filtro a Fe^0 , nel caso di gate di lunghezza 5 e 7 m non risulta necessario l'utilizzo del carbone attivo per trattare il flusso di falda in uscita dal gate 4.

In particolare, per il calcolo della concentrazione di contaminante adsorbito sul reattivo (S), secondo l'Equazione (X), sono stati considerati i coefficienti $1/n$ e K_f per l'1,2 DCA pari rispettivamente a 0.83 e 3.6 mg/g a una temperatura di 20 °C (Dobbs e Cohen 1980); la densità del carbone attivo, invece, è stata considerata costante e pari a 0.4 t/m³, come indicato nella documentazione.

Tabella 4.3 Parametri per il dimensionamento dei filtri di post trattamento a base di carbone attivo (CA).

Contaminante: 1,2-DCA – Filtro a CA						
Gate	l_g (m)	s_g (m)	S (mg/g) (capacità di adsorbimento)	CT (h)	m_{CA} (g/d) (massa di CA)	τ_{CA} (d) (durata del CA)
4	3.5	0.5	12.08	15.4	3778.6	722
3	3.5	0.5	22.22	10.0	7927.8	415
2	3.5	0.5	21.10	10.4	8965.1	437
1	3.5	0.5	22.34	10.0	7627.1	413
3	5	0.5	17.4	13.8	7726.9	608
2	5	0.5	16.3	14.4	8731.9	641
1	5	0.5	18.2	13.7	7492.5	601
3	7	0.5	12.5	18.7	7677.2	857
2	7	0.5	11.3	19.6	8605.4	911
1	7	0.5	12.8	18.4	7526.0	837

Considerando quindi un tempo di operatività della barriera reattiva pari a 2 anni, dai risultati ottenuti in Tabella 4.3, risulta che:

1. nel caso di porte di trattamento di lunghezza 3.5 m, il carbone attivo presente nel filtro a valle del gate 4 garantisce una durata pari a due anni; per gli altri tre filtri, invece, sarà necessario sostituire il carbone attivo presente una volta in due anni;
2. nel caso di porte di lunghezza 5 m, il carbone attivo dovrà essere sempre sostituito una volta nei tre filtri; infatti, sebbene la durata del carbone attivo τ_{CA} per i gate 3, 2 ed 1 sia maggiore rispetto al caso precedente, risulta comunque minore rispetto al tempo di operatività del sistema considerato, e sarà quindi necessario eseguire una sostituzione;
3. per i gate di lunghezza 7 m, ognuno dei tre filtri analizzati garantisce una durata del carbone attivo maggiore di 2 anni.

È stata eseguita un'analisi economica volta ad individuare la soluzione migliore tra i tre casi analizzati, basata sull'ipotesi che il costo unitario del carbone attivo (€/Kg_{CA}) non vari durante il tempo di operatività della barriera considerato (2 anni). Inoltre, considerando la densità del carbone costante (pari a 0.4 t/m^3), è lecito ritenere che il costo totale del reattivo sia solo funzione del volume necessario al riempimento dei filtri.

Di conseguenza, è stato calcolato il volume totale di carbone tenendo conto anche del numero di sostituzioni da eseguire in 2 anni a seguito della saturazione del materiale. Dai calcoli eseguiti risulta che nel caso 1 ($l_{g,d} = 3.5 \text{ m}$) sono necessari 59 m^3 , nel caso 2 ($l_{g,2} = 5 \text{ m}$) 74 m^3 , mentre nel caso 3 ($l_{g,1} = 7 \text{ m}$) 52 m^3 .

In questo senso quindi, la soluzione più vantaggiosa dal punto di vista economico è rappresentata dalla scelta di porte di trattamento caratterizzate da una lunghezza pari a 7 m.

4.5 Problematiche riscontrate durante la realizzazione del modello e soluzioni proposte

Dallo studio delle stratigrafie reperite è stato possibile rappresentare, attraverso il software “Surfer 16” (metodo di interpolazione “Kiging”), l'andamento della quota del piano campagna all'interno del dominio considerato nel modello (Figura 4.26).

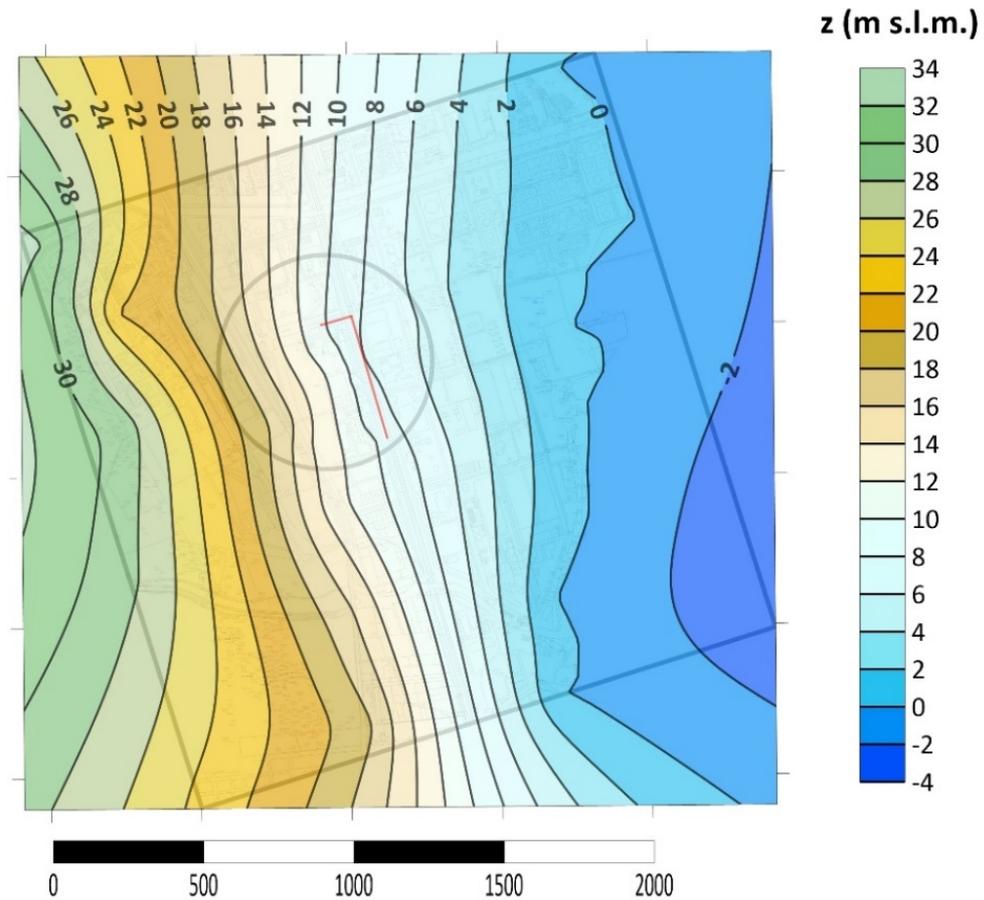


Figura 4.25 Andamento della quota del piano campagna (da Surfer)

L'andamento del piano campagna in Figura 4.25 mostra in prossimità della zona in cui verrà realizzata la barriera (riportata in rosso) una variazione regolare della topografia, passando da valori di circa 20 a 6 m s.l.m.;

Valutando le quote puntuali nella zona in cui verrà realizzata la barriera reattiva, è stato possibile rappresentare su un grafico, riportato in Figura 4.26, l'andamento della quota del piano campagna lungo l'estensione della barriera. Nello stesso grafico, sono stati sovrapposti i risultati relativi all'andamento del carico idraulico ricavati precedentemente, considerando sia gate di lunghezza $l_{g,d}$ 3.5 m e conducibilità idraulica $k_{g,d} = 1.0 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s}$ (condizioni di progetto), sia gate di lunghezza $l_{g,l}$ 7 m a pari valore di k .

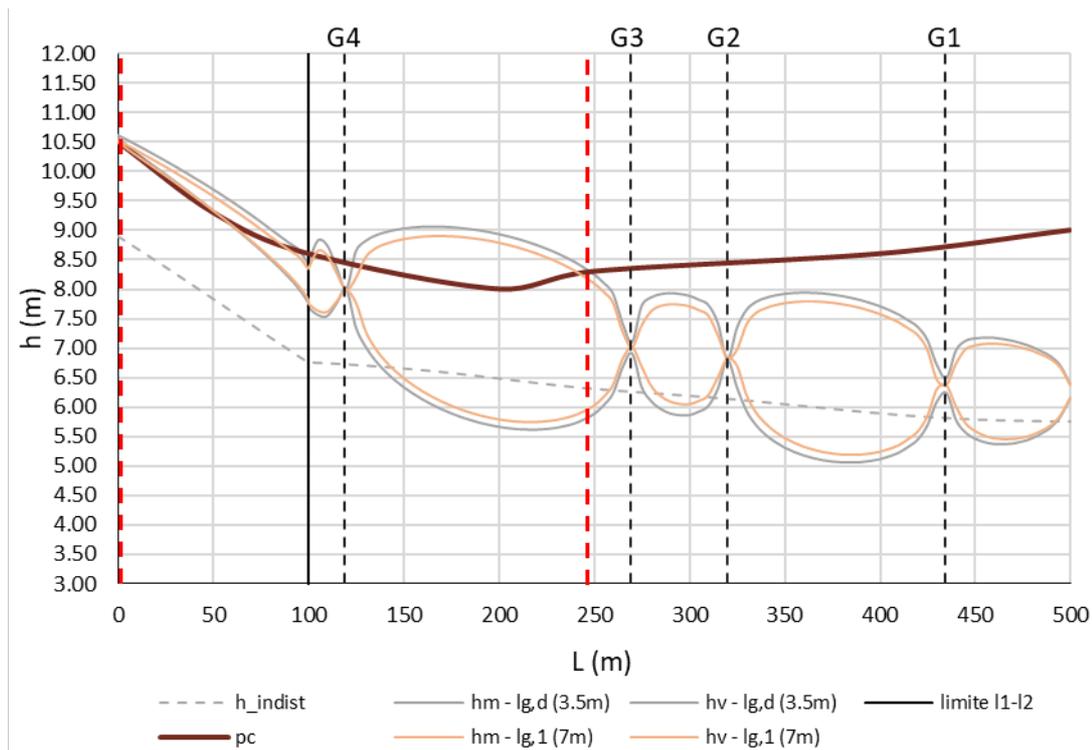


Figura 4.26 Andamento del carico idraulico in presenza di gate con lunghezza $l_{g,d}$ (3.5 m) ed $l_{g,l}$ (7 m). Conducibilità idraulica dei gate $k_{g,d}$. Rappresentazione del fenomeno di innalzamento del livello di falda rispetto alla quota del piano campagna (linee tratteggiate in “rosso”)

Come è possibile osservare già per le condizioni ottimali si registra, a seguito del piazzamento del sistema PRB, un innalzamento dei valori del carico idraulico a monte della barriera sopra la quota del piano campagna (zona compresa tra le linee tratteggiate in “rosso”, Figura 4.26). Lo stesso comportamento si osserva nel caso di porte di trattamento con lunghezza doppia rispetto alle condizioni di progetto, sebbene il valore del carico idraulico tenda ad abbassarsi.

Questo significa che, essendo in presenza di un acquifero non confinato, vi è una porzione del dominio (in prossimità della parte alta del sistema) in cui le alterazioni sul campo di moto del flusso di falda, indotte dalla presenza della barriera, saranno così alte da generare un innalzamento del livello della falda maggiore rispetto alla quota del piano campagna. In tal senso, si genererebbe un by-pass importante del sistema PRB, che andrebbe a vanificare l'utilità della presenza della barriera.

In seguito a tali osservazioni è stato ipotizzato che l'aumento della zona ad alta permeabilità (gate) nel sistema PRB porti a un miglioramento delle performance del sistema. Questo assunto è giustificato dal fatto che, come visto in precedenza, la presenza dei gate di trattamento tenda a dissipare le differenze di carico idraulico in prossimità della barriera e quindi a diminuire il valore del carico idraulico di monte.

Al fine di validare tale ipotesi, è stata eseguita una simulazione dei carichi idraulici con riferimento al valore di conducibilità idraulica di funzionamento dei gate ($k_{g,d}$), apportando una modifica alla configurazione di progetto del sistema (Figura 4.27). In particolare, sono stati aggiunti 3 gate di trattamento localizzati a una distanza circa intermedia tra quelli già esistenti (G5, G6 e G7 in Figura 4.27). Tutti i gate sono stati simulati secondo le dimensioni geometriche che garantiscono, dai risultati precedenti, le performance migliori del sistema, cioè lunghezza 7 m e spessore 3.9 m.

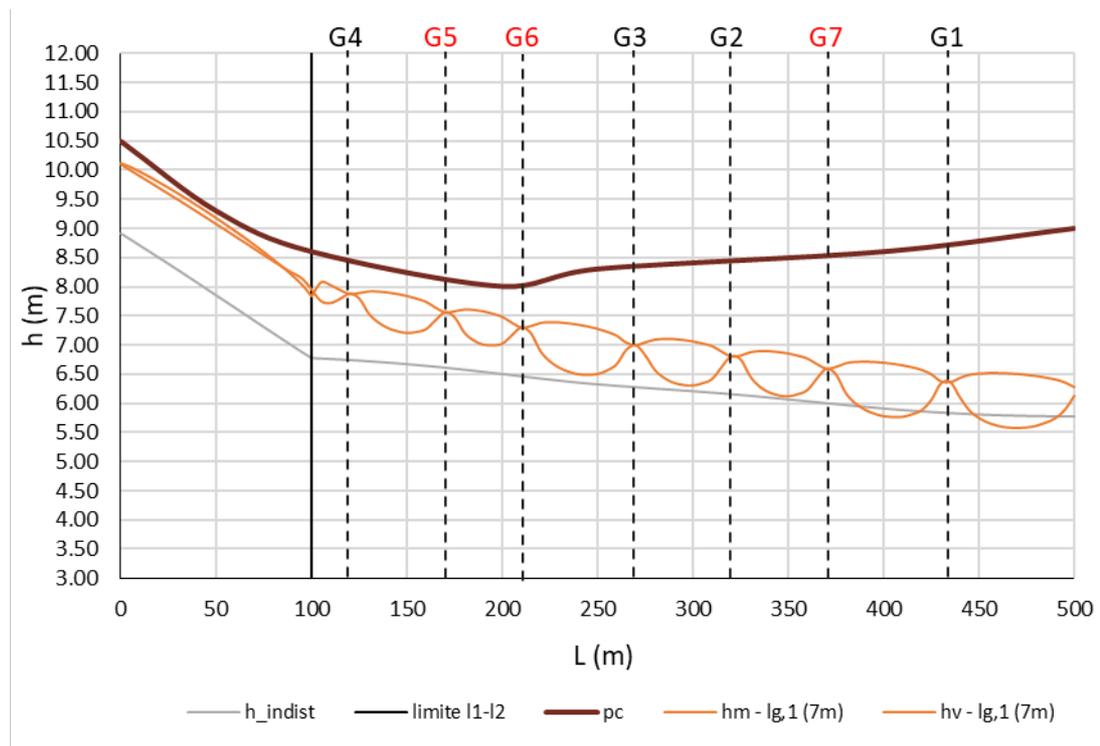


Figura 4.27 Andamento del carico idraulico in presenza di 7 gate di trattamento. Lunghezza gate 7 m, spessore 3.9 m

Una soluzione di questo tipo sembra favorevole per il superamento del limite riscontrato. Infatti, come mostrato in Figura 4.27, la presenza di un maggior numero di gate di trattamento genera un abbassamento del valore dei carichi idraulici di monte al di sotto della quota del piano campagna. Lungo il tratto l_1 (100m) del sistema però, il valore del carico di monte risulta quasi coincidente con il livello del piano campagna. La simulazione eseguita è una valutazione preliminare ed è rappresentativa del caso migliore durante il normale funzionamento dei gate ($k_{g,d}$). Considerando quindi che bisognerà tener conto anche delle eventuali perdite di permeabilità della zona reattiva, sarà necessario valutare possibili modifiche strutturali sul tratto l_1 del sistema.

Conclusioni

L'obiettivo del lavoro di tesi era quello di fornire un supporto al lavoro di progettazione di una barriera reattiva permeabile, ideata per rimuovere un'intensa contaminazione delle acque sotterranee (in particolare da dicloroetano) in un'area molto sensibile. La costruzione di un modello numerico di flusso in stato stazionario ha permesso di simulare il sistema acquifero presente nell'area di interesse in condizioni indisturbate e in presenza della barriera. Lo sviluppo del modello è stato basato su una recente piezometria fornita, che ha permesso di eseguire un aggiornamento della parte di modellazione rispetto a quella di progetto. Sono state inoltre valutate possibili modifiche dimensionali dei gate di trattamento rispetto alle dimensioni geometriche progettuali, ossia lunghezza ($l_{g,d} = 3.5 \text{ m}$) e spessore ($s_g = 1.5 \text{ m}$), per valutare eventuali miglioramenti delle performance del sistema. Diminuendo il valore di conducibilità idraulica dei gate rispetto al valore di progetto $k_{g,d} = 10^{-3} \text{ m/s}$, è stato invece simulato il fenomeno di perdita di permeabilità della zona reattiva.

I risultati ottenuti mostrano che, in linea generale, l'aumento della lunghezza delle quattro porte di trattamento previste rispetto al valore di progetto ($l_{g,d}$), a parità di k_g , porti ad un miglioramento delle prestazioni del sistema PRB. In questo caso infatti, sia per lunghezze di 5 m ($l_{g,2}$) che di 7 m ($l_{g,1}$), si riscontra una minore resistenza idraulica opposta dalla presenza della barriera al flusso di falda. Le perdite di carico idraulico risultano minori sia in prossimità della zona impermeabile (*funnel*) che di quella ad alta permeabilità (*gate*), con un aumento della portata di flusso di falda in ingresso ai gate di trattamento e un conseguente aumento dell'area di flusso catturata dal sistema. Per quanto riguarda il valore della conducibilità idraulica della zona reattiva (k_g), si evidenzia la necessità di una corretta manutenzione durante il funzionamento del sistema, al fine di garantire il mantenimento del valore di progetto $k_{g,d}$. Al diminuire di k_g , a pari lunghezza dei gate, si generano differenze di carico idraulico sempre maggiori che portano a una perdita di performance del sistema. In particolare, per tutti i casi di lunghezze dei gate analizzate, una diminuzione del valore di k_g al di sotto di $k_{g,2} = 10^{-4} \text{ m/s}$, genera la presenza di un fenomeno di aggiramento della barriera, e quindi di una non completa cattura del fronte contaminante di dicloroetano ipotizzato.

Inoltre, è stato verificato che le dimensioni geometriche progettuali delle porte di trattamento ($l_{g,d}$ ed s_g) non risultano idonee per garantire una rimozione dell'85 % del

dicloroetano in ingresso nei filtri a base di ferro zerovalente (Fe^0), secondo quanto previsto da progetto. In tal senso, tenendo conto anche del dimensionamento dei filtri di post trattamento a base di carbone attivo, la soluzione migliore è rappresentata dalla presenza di gate con lunghezza $l_{g,1} = 7 \text{ m}$ e spessore $s_g = 3.9 \text{ m}$. In particolare, con porte di tali dimensioni, non è necessario prevedere un filtro di post trattamento in corrispondenza del gate 4, in quanto la concentrazione di dicloroetano in uscita dal filtro a Fe^0 risulta minore del limite di legge. Inoltre, ipotizzando di inserire tre filtri a carbone attivo di lunghezza 7 m e spessore 0.5 m, a valle dei restanti tre filtri a Fe^0 , la durata del carbone sarà, per ognuno di essi, maggiore rispetto al tempo di operatività della barriera ipotizzato (2 anni). Di conseguenza, in questo caso non è necessario eseguire una sostituzione del reattivo presente nei filtri e ciò si traduce in un vantaggio dal punto di vista economico.

L'interpretazione dei risultati mostra però un'anomalia importante che andrebbe a vanificare l'utilità dell'intervento di bonifica. La presenza della barriera con le caratteristiche di progetto definite, indurrebbe un disturbo sul campo di moto delle acque sotterranee tale da generare un innalzamento importante del livello della falda, fino al superamento della quota del piano campagna. Ciò genererebbe un importante fenomeno di by-pass della barriera, con il conseguente allagamento di una zona del piano campagna a monte del sistema PRB. Un fenomeno analogo si verificherebbe anche considerando una lunghezza dei gate doppia rispetto al valore di progetto che, in linea geniale, porta a una maggiore dissipazione delle perdite di carico.

Si conclude che, per valutare in modo più dettagliato e affidabile la fattibilità della progettazione eseguita, risulta necessario un aggiornamento dei dati di input (stratigrafie e parametri idrodinamici che caratterizzano il sistema acquifero) per affinare il modello. Se anche a seguito di un ulteriore aggiornamento della modellazione si dovesse verificare la presenza di questo fenomeno indesiderato, sarà necessario valutare delle modifiche a livello progettuale per studiare una configurazione del sistema che sia coerente con l'idraulica sito-specifica. In tal senso, è stato osservato che l'aumento della zona ad alta permeabilità lungo il tratto l_2 (400 m) del sistema PRB possa risultare un approccio efficiente per la risoluzione del problema.

Bibliografia

Birke, V. et al. 2007. «Permeable reactive barriers (PRBs) in Europe: Potentials and expectations». *Italian Journal of Engineering Geology and Environment* Vol. 1(1): 1–8.

Bowles, M. W. 1997. «The Trench and Gate Groundwater Remediation System». University of Calgary.

Cappucci, S., A. Carloni, e M. Maffucci. 2012. «Tecnologie per la bonifica e riqualificazione». In *SOSTENIBILITÀ DEI SISTEMI PRODUTTIVI - Strumenti e tecnologie verso la green economy*, a c. di L. Cutaia e R. Morabito. ENEA Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile, 337–63.

Caré, S. et al. 2013. «Modeling the Permeability Loss of Metallic Iron Water Filtration Systems». *Clean - Soil, Air, Water* Vol. 41(3): 275–82.

Courcelles, B., A. Modaressi Farahmand-Razavi, D. Gouvenot, e A. Esnault-Filet. 2008. «Testing and Modeling the Hydraulic Permeability Evolution of Permeable Reactive Barriers Clogged by Colloids». *12th International Conference of Computer Methods and Advances in Geomechanics (IACMAG)* Vol. 2: 1547–54.

Dobbs, e Cohen. 1980. *Carbon Adsorption Isotherms for Toxic Organics*. a c. di U.E.P. Agency.

Faisal, A. A. H., A. H. Sulaymon, e Q.M. Khaliefa. 2018. «A review of permeable reactive barrier as passive sustainable technology for groundwater remediation». *International Journal of Environmental Science and Technology* 15(5): 1123–38.

Gupta, N., e T. C. Fox. 1999. «Hydrogeologic modeling for permeable reactive barriers». *Journal of Hazardous Materials*: 19–39.

ISPRA. 2018. *Annuario dei dati ambientali 2018*.

Komnitsas, K., G. Bartzas, K. Fytas, e I. Paspaliaris. 2007. «Long-term efficiency and kinetic evaluation of ZVI barriers during clean-up of copper containing solutions». *Minerals Engineering* 20(13): 1200–1209.

Madzin, Z., F. Kusin Mohd, M. S. MD Zahar, e S. N. Nurjaliah. 2016. «Passive In Situ Remediation Using Permeable Reactive Barrier for Groundwater Treatment». *Pertanika Journal of Scholarly Research Reviews* 2: 1–11.

Majone, M. et al. 2009. «Messa in sicurezza e bonifica di falde contaminate: un'analisi delle tecnologie impiegate a partire dall'applicazione del D.M. 471/99». *La chimica e*

l'industria Vol. 1: 104–9.

Meggyes, T., e F. Simon. 2000. «Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barrier: Part 1. Treatment processes for pollutanta». *Land Contamination & Reclamation*.

Di Molfetta, A., e R. Sethi. 2012. *Ingegneria degli acquiferi*. a c. di Springer. Torino.

Di Molfetta, e Sethi. 2006. «Clamshell excavation of a permeable reactive barrier». *Environmental Geology* Vol. 50(3): 361–69.

Naidu, R., e V. Birke. 2015. *Permeable Reactive Barrier - Sustainable Groundwater Remediation*. a c. di R. Naidu e V. Birke.

Noubactep, C. 2008. «A critical review on the process of contaminant removal in Fe 0-H₂O systems». *Environmental Technology* 29(8): 909–20.

Obiri-Nyarko, F., S. J. Grajales-Mesa, e G. Malina. 2014. «An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation». *Chemosphere* Vol. 111: 243–59.

Powell, R. M. et al. 1998. «Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation». *Epa/600/R-98/125*: 113.

Richardson, J. P., e J. W. Nicklow. 2002. «In Situ Permeable Reactive Barriers for Groundwater Contamination». *Soil and Sediment Contamination* Vol. 11(2): 241–68.

Scherer, M. M., S. Richter, R. L. Valentine, e P. J.J. Alvarez. 2000. «Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for In Situ Groundwater Clean up». *Critical Reviews in Microbiology* Vol. 26(4): 221–64.

Sethi, R., e A. Di Molfetta. 2019. *Groundwater Engineering - A Technical Approach to Hydrogeology, Contaminant Transport and Groundwater Remediation*. a c. di Springer. Torino.

Simon, F.-G., T. Meggyes, e T. Tünnermeier. 2002. «1. Groundwater remediation using active and passive processes». In *Advanced groundwater remediation: Active and passive technologies*, a c. di Inst of Civil Engineers Pub. Berlino, 3–34.

Starr, R. C., e J. A. Cherry. 1994. «In Situ Remediation of Contaminated Ground Water: The Funnel-and-Gate System». *Gound Water* Vol. 32(3): 465–76.

Allegato A

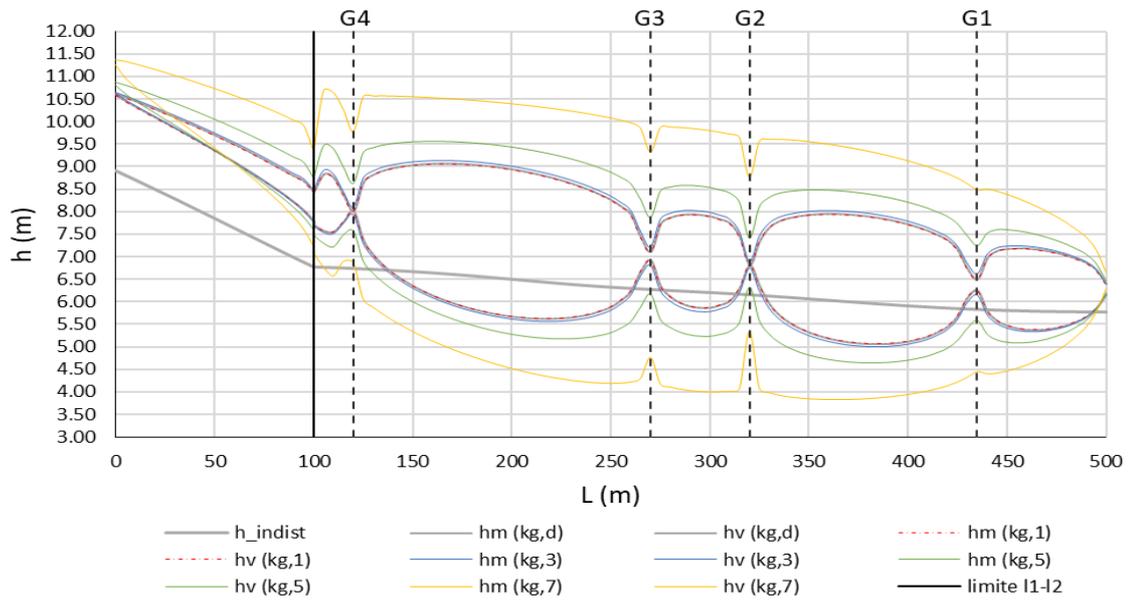


Figura 0.1 Carico idraulico in prossimità della barriera con conducibilità idraulica e lunghezza delle porte di trattamento $k_{g,d}$ ed $l_{g,d}$ (variazioni intermedie di $k_{g,d}$)

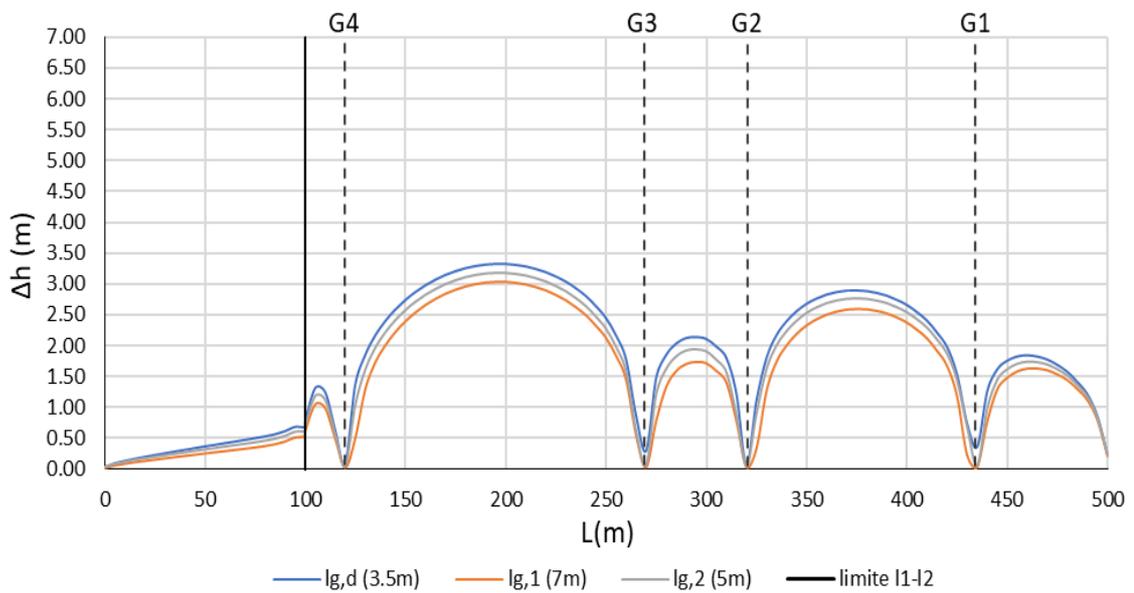


Figura 0.2 Differenze di carico idraulico in prossimità della barriera con lunghezza dei gate variabile e conducibilità idraulica $k_{g,2}$

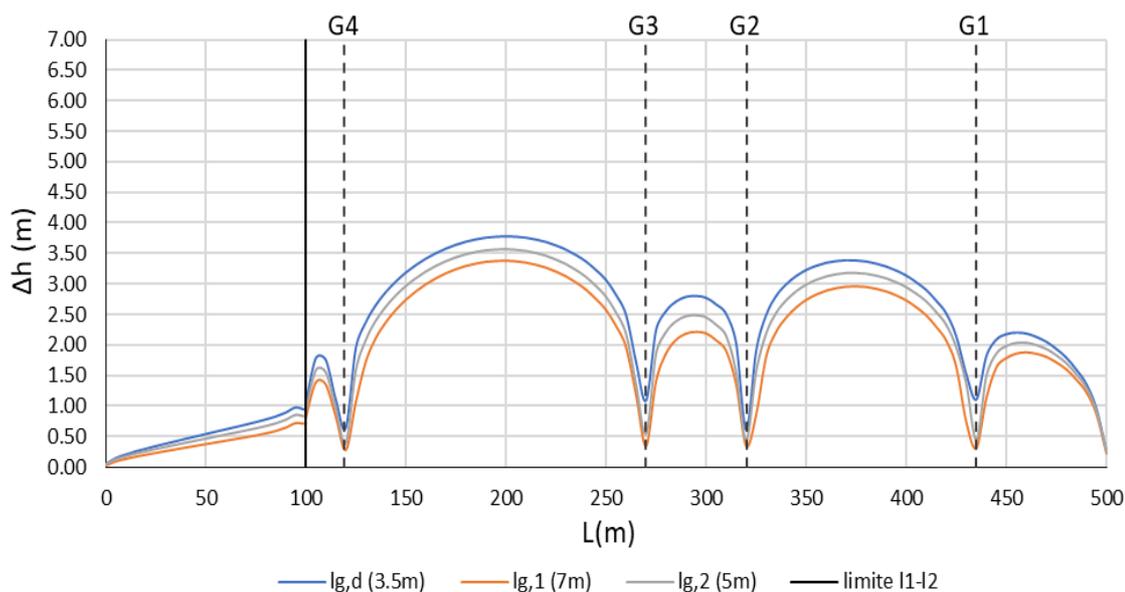


Figura 0.3 Differenze di carico idraulico in prossimità della barriera con lunghezza dei gate variabile e conducibilità idraulica $k_{g,4}$

Tabella 0.1 Valori delle perdite di carico in corrispondenza dei quattro gate di trattamento al variare della conducibilità idraulica (k_g). Lunghezza gate $l_{g,d}$ (3.5 m)

k_g (m/s)	Δh (m)			
	Gate 4	Gate 3	Gate 2	Gate 1
$k_{g,d}$ (1.00E-03)	0.010	0.189	0.007	0.252
$k_{g,2}$ (1.00E-04)	0.094	0.300	0.069	0.362
$k_{g,4}$ (1.00E-05)	0.642	1.092	0.615	1.110
$k_{g,6}$ (1.00E-06)	2.409	3.767	2.767	3.404
$k_{g,8}$ (1.00E-07)	3.524	5.492	4.192	4.757

Tabella 0.2 Valori delle portate di flusso di falda in ingresso ai gate di trattamento al variare della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate $l_{g,d}$ (3.5 m)

Gate $s_{g,d}$ (1.5 m), $l_{g,d}$ (3.5m)	Q_{in} (m ³ /d)				
	4	3	2	1	Tot.
$k_{g,d}$ (1.00E-03 m/s)	10.66	19.76	22.56	18.99	71.97
$k_{g,1}$ (5.00E-04 m/s)	10.64	19.71	22.52	18.94	71.81
$k_{g,2}$ (1.00E-04 m/s)	10.47	19.40	22.18	18.53	70.58
$k_{g,3}$ (5.00E-05 m/s)	10.27	19.04	21.78	18.08	69.17
$k_{g,4}$ (1.00E-05 m/s)	8.99	16.77	19.22	15.37	60.34
$k_{g,5}$ (5.00E-06 m/s)	7.81	14.67	16.81	13.07	52.36
$k_{g,6}$ (1.00E-06 m/s)	3.84	7.33	8.41	6.10	25.68
$k_{g,7}$ (5.00E-07 m/s)	2.35	4.51	5.17	3.68	15.71
$k_{g,8}$ (1.00E-07 m/s)	0.57	1.11	1.27	0.88	3.83

Tabella 0.3 Valori delle portate di flusso di falda in ingresso ai gate di trattamento al variare della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate $l_{g,2}$ (5 m)

Gate $s_{g,d}$ (1.5 m), $l_{g,2}$ (5m)	Q_{in} (m ³ /d)				
	4	3	2	1	Tot.
$k_{g,d}$ (1.00E-03 m/s)	11.29	20.39	23.33	19.72	74.73
$k_{g,1}$ (5.00E-04 m/s)	11.27	20.36	23.29	19.67	74.60
$k_{g,2}$ (1.00E-04 m/s)	11.12	20.11	23.05	19.33	73.61
$k_{g,3}$ (5.00E-05 m/s)	10.95	19.82	22.76	18.94	72.46
$k_{g,4}$ (1.00E-05 m/s)	9.78	17.93	20.75	16.54	65.00
$k_{g,5}$ (5.00E-06 m/s)	8.68	16.09	18.72	14.42	57.91
$k_{g,6}$ (1.00E-06 m/s)	4.63	8.88	10.43	7.32	31.26
$k_{g,7}$ (5.00E-07 m/s)	2.94	5.69	6.70	4.56	19.89
$k_{g,8}$ (1.00E-07 m/s)	0.75	1.47	1.73	1.14	5.09

Tabella 0.4 Valori delle portate di flusso di falda in ingresso ai gate di trattamento al variare della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate $l_{g,1}$ (7 m)

Gate $s_{g,d}$ (1.5 m), $l_{g,1}$ (7m)	Q_{in} (m ³ /d)				
	4	3	2	1	Tot.
$k_{g,d}$ (1.00E-03 m/s)	11.98	21.13	24.06	20.60	77.76
$k_{g,1}$ (5.00E-04 m/s)	11.96	21.10	24.03	20.56	77.66
$k_{g,2}$ (1.00E-04 m/s)	11.84	20.87	23.81	20.31	76.83
$k_{g,3}$ (5.00E-05 m/s)	11.69	20.61	23.55	20.01	75.87
$k_{g,4}$ (1.00E-05 m/s)	10.70	18.98	21.79	18.05	69.52
$k_{g,5}$ (5.00E-06 m/s)	9.70	17.38	19.99	16.18	63.25
$k_{g,6}$ (1.00E-06 m/s)	5.65	10.44	12.04	9.04	37.18
$k_{g,7}$ (5.00E-07 m/s)	3.73	6.96	8.03	5.87	24.59
$k_{g,8}$ (1.00E-07 m/s)	1.00	1.89	2.19	1.55	6.64

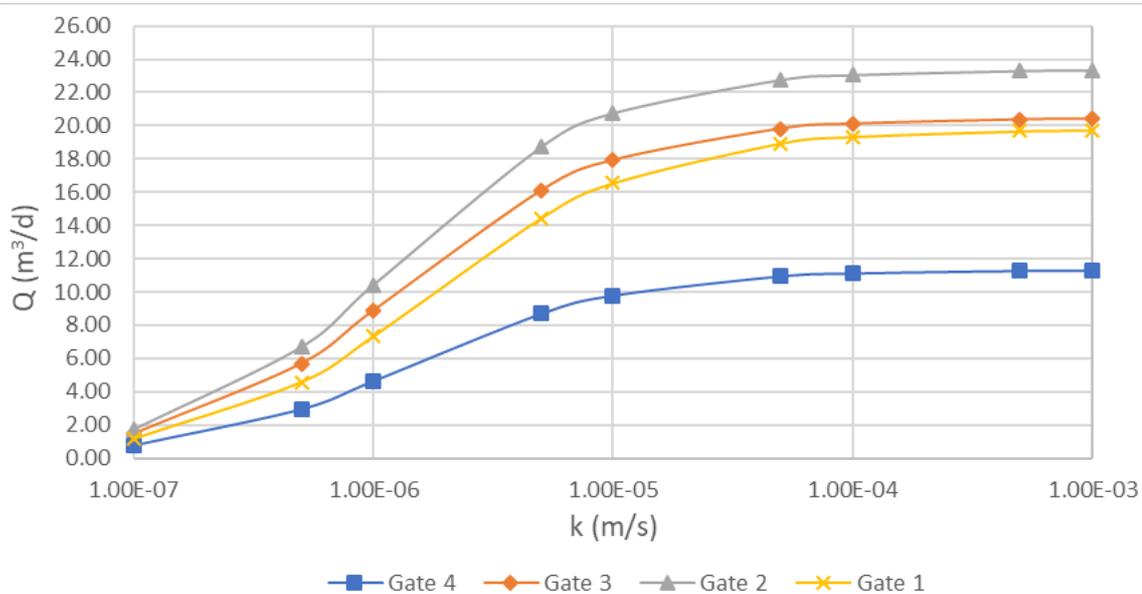


Figura 0.4 Andamento delle portate di flusso di falda in ingresso ai gate di trattamento al variare della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate $l_{g,2}$ (5 m)

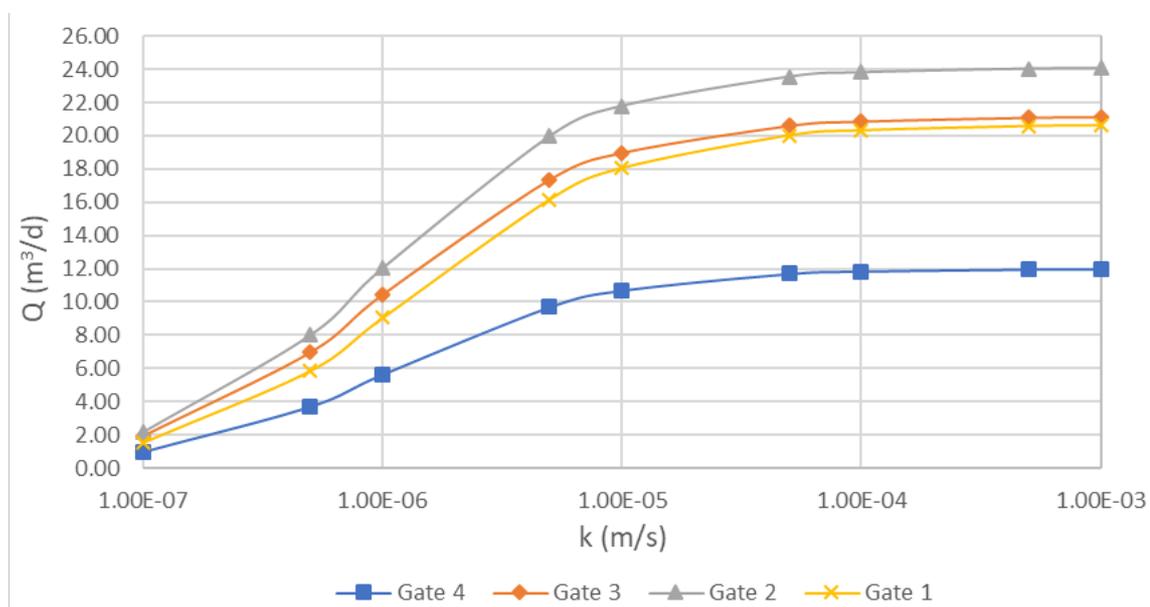


Figura 0.5 Andamento delle portate di flusso di falda in ingresso ai gate di trattamento al variare della conducibilità idraulica dei gate. Lunghezza dei gate $l_{g,1}$ (7 m)

Tabella 0.5 Portate di flusso di falda (%) in ingresso a gate di trattamento con lunghezza $l_{g,2}$ (5 m) al variare della conducibilità idraulica, rispetto al valore di progetto $k_{g,d}$

Gate $s_{g,d}$ (1.5 m), $l_{g,2}$ (5m)	Q_{in} (%)				Tot.
	4	3	2	1	
$k_{g,1}$ (5.00E-04 m/s)	99.83	99.84	99.86	99.77	99.83
$k_{g,2}$ (1.00E-04 m/s)	98.52	98.59	98.80	98.04	98.50
$k_{g,3}$ (5.00E-05 m/s)	96.97	97.17	97.55	96.05	96.96
$k_{g,4}$ (1.00E-05 m/s)	86.66	87.90	88.97	83.88	86.98
$k_{g,5}$ (5.00E-06 m/s)	76.88	78.89	80.24	73.14	77.49
$k_{g,6}$ (1.00E-06 m/s)	41.04	43.55	44.71	37.13	41.84
$k_{g,7}$ (5.00E-07 m/s)	26.02	27.91	28.71	23.15	26.62
$k_{g,8}$ (1.00E-07 m/s)	6.64	7.20	7.42	5.79	6.81

Tabella 0.6 Portate di flusso di falda (%) in ingresso a gate di trattamento con lunghezza $l_{g,1}$ (7 m) al variare della conducibilità idraulica, rispetto al valore di progetto $k_{g,d}$

Gate $s_{g,d}$ (1.5 m), $l_{g,1}$ (7m)	Q_{in} (%)				Tot.
	4	3	2	1	
$k_{g,1}$ (5.00E-04 m/s)	99.87	99.85	99.88	99.84	99.86
$k_{g,2}$ (1.00E-04 m/s)	98.86	98.77	98.98	98.60	98.80
$k_{g,3}$ (5.00E-05 m/s)	97.63	97.55	97.90	97.15	97.57
$k_{g,4}$ (1.00E-05 m/s)	89.29	89.82	90.59	87.63	89.40
$k_{g,5}$ (5.00E-06 m/s)	81.02	82.23	83.11	78.54	81.34
$k_{g,6}$ (1.00E-06 m/s)	47.20	49.38	50.06	43.91	47.81
$k_{g,7}$ (5.00E-07 m/s)	31.12	32.93	33.38	28.52	31.62
$k_{g,8}$ (1.00E-07 m/s)	8.37	8.97	9.09	7.54	8.54