

# Modelli concettuali integrati come base essenziale nella progettazione, conduzione e collaudo degli interventi di bonifica: alcuni esempi virtuosi nel panorama nazionale

Prof. Marco Petrangeli Papini

DIPARTIMENTO DI CHIMICA



SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

GEOFISICA E GEOGNOSTICA  
PER LA BONIFICA AMBIENTALE

XIX WORKSHOP DI GEOFISICA

Tra geologia e geofisica 2022

Venerdì 2 dicembre 2022

Presso la sala convegni "F. Zeni"  
Museo di Scienze e Archeologia  
Borgo S. Caterina, 41 - Rovereto (TN)



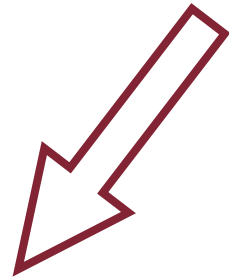
## La consapevolezza degli impatti ambientali delle attività umane non è poi così recente



Disposing of used engine oil can be a problem. Solution: Dig a hole in the ground with a posthole digger and fill it with fine gravel. Then pour in the oil. It will be absorbed into the ground before your next change. Cover the spot with soil.

166 POPULAR SCIENCE JANUARY 1963

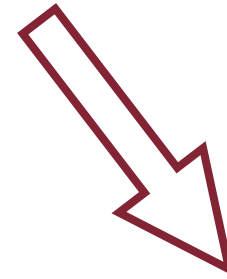
# I siti contaminati nel nostro paese



**Siti di Interesse Nazionale**



**Siti di Interesse Regionale**



**Siti Orfani**

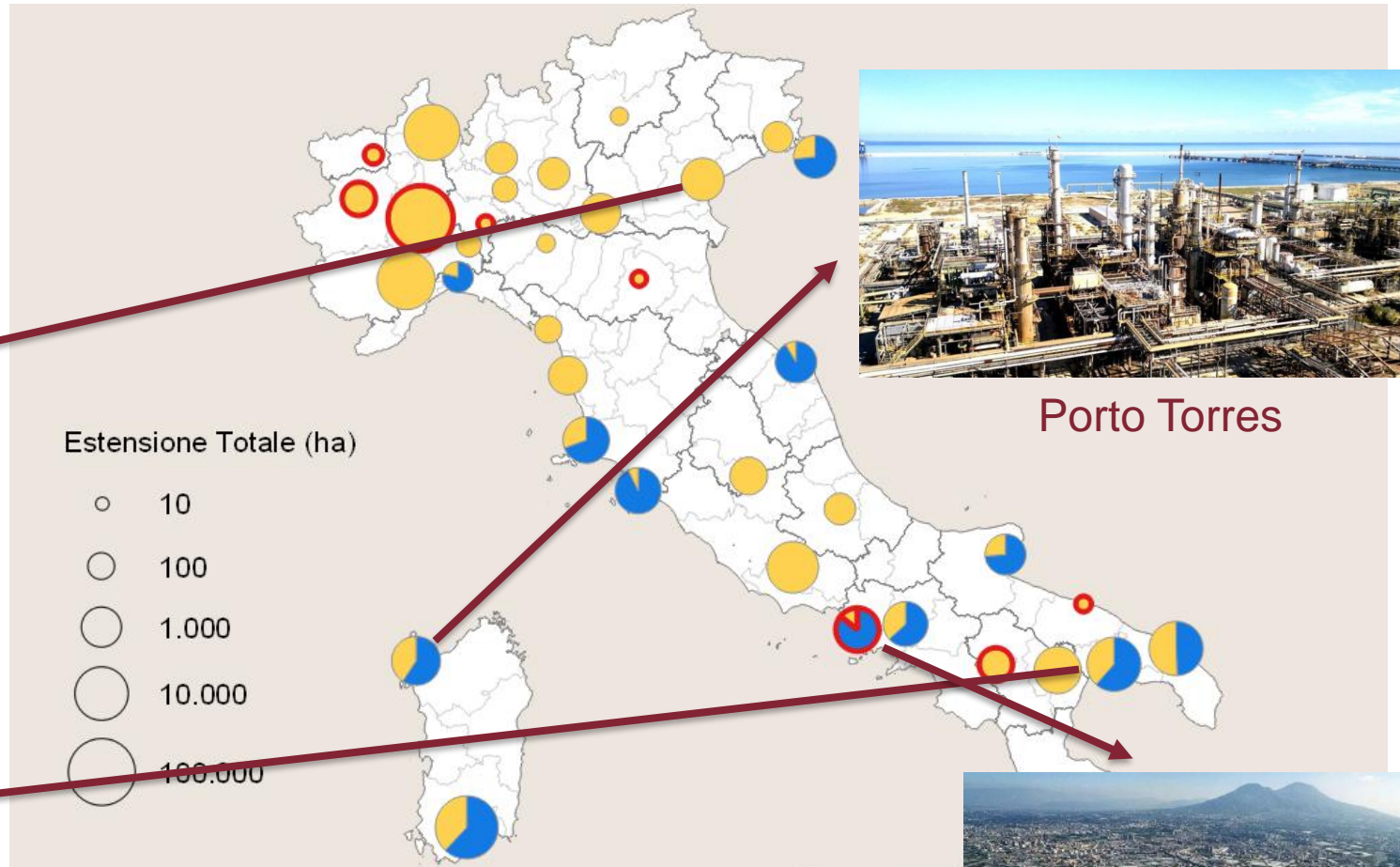
# I Siti di Interesse Nazionale (42 SIN)



Porto Marghera



Taranto



Porto Torres



Gela

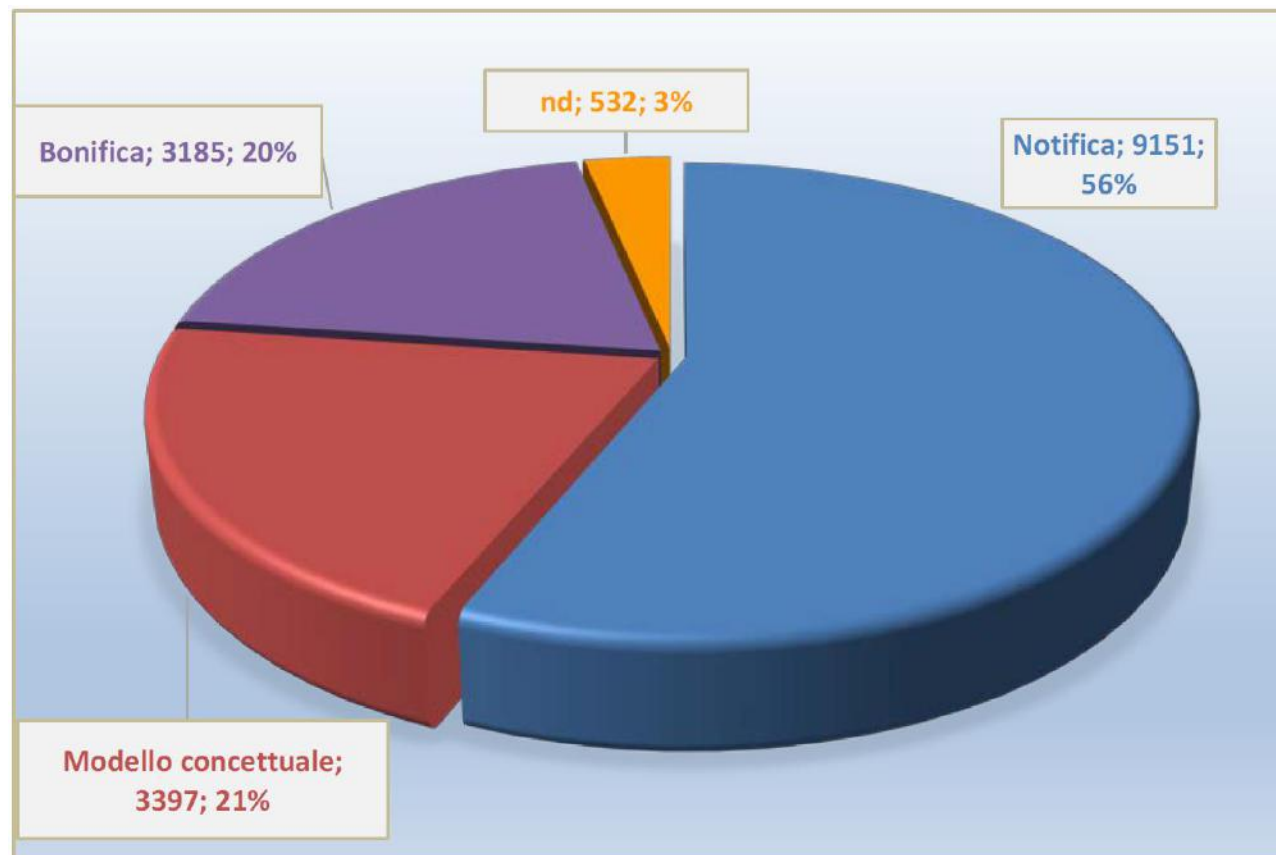


Napoli Orientale

Papini

# I Siti Regionali

**16.265** procedimenti in corso  
(«Lo stato delle bonifiche dei siti contaminati in Italia: i dati regionali», ISPRA-SNPA, 2021)



# I Siti Orfani

*circa 260*

«un'area potenzialmente contaminata per la quale il **responsabile** dell'inquinamento **non è individuabile** o non provvede a tutti gli adempimenti normativi previsti. In tutti questi casi l'**onere** degli interventi sostitutivi di bonifica, messa in sicurezza e ripristino ambientale è in **carico alla pubblica amministrazione**».



# Cosa intendiamo per sito inquinato

Terra dei Fuochi



Raffinerie



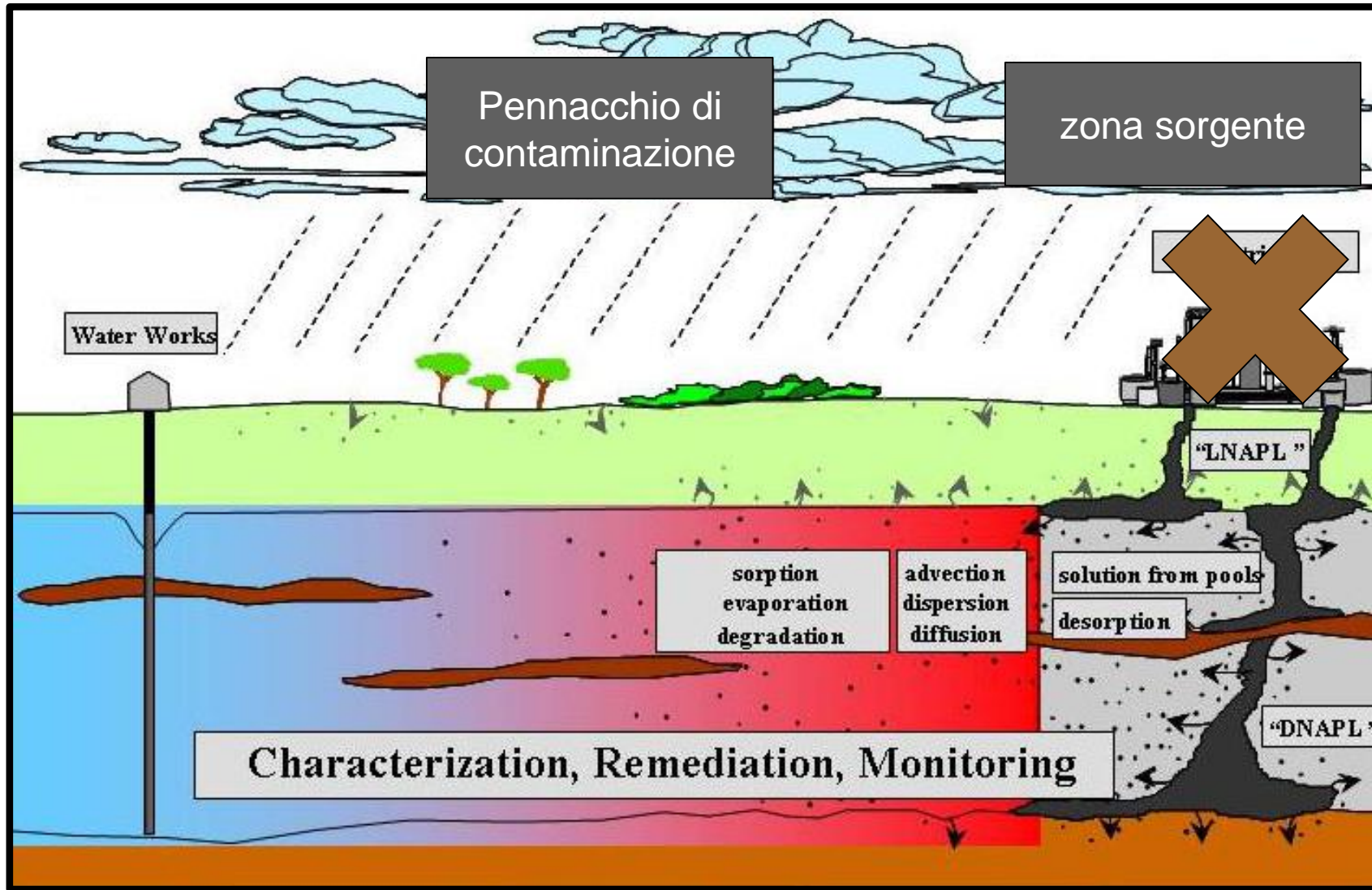
Discariche



Ilva - Taranto



# Tipico Scenario di Contaminazione



**Sorgente «primaria»** di contaminazione (oggetto di interventi immediati di prevenzione/messa in sicurezza di emergenza)

**Sorgente «secondaria»** di contaminazione (vero oggetto della bonifica)



# Sorgente di contaminazione «primaria»



# Sorgente «*Primaria*» vs «*Secondaria*»

La sorgente primaria deve essere rimossa



# Sorgente *primaria* vs sorgente *secondaria*

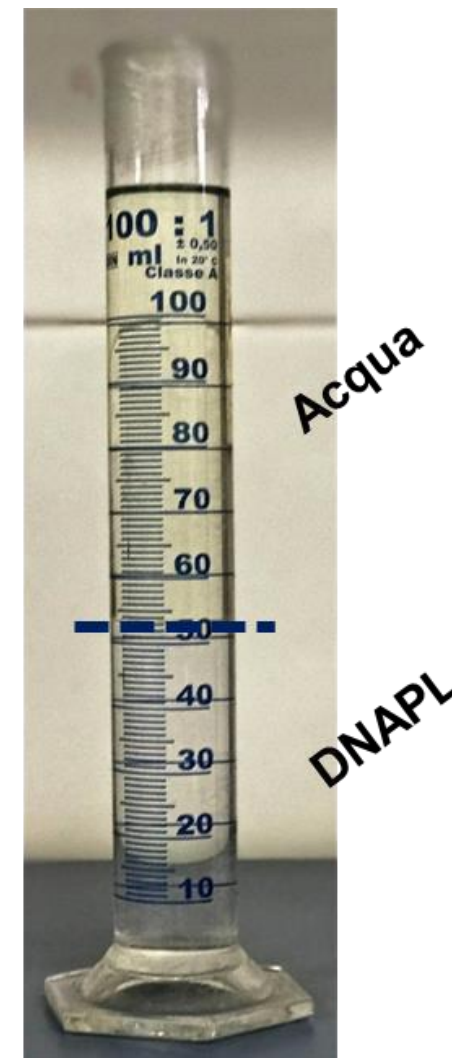
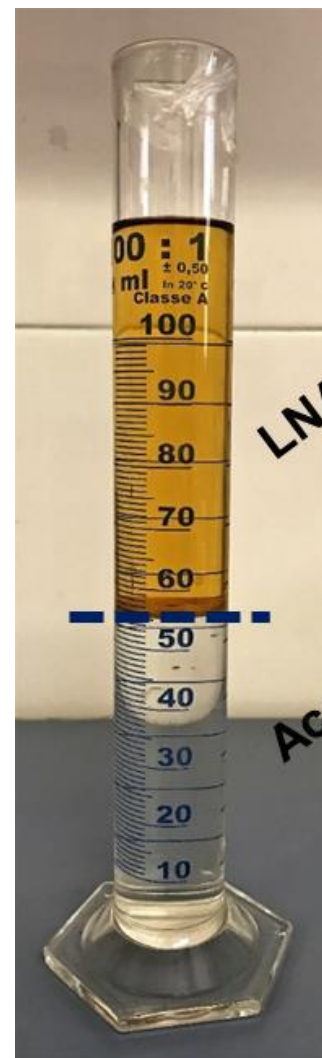


# NAPL

## Non Aqueous Phase Liquid

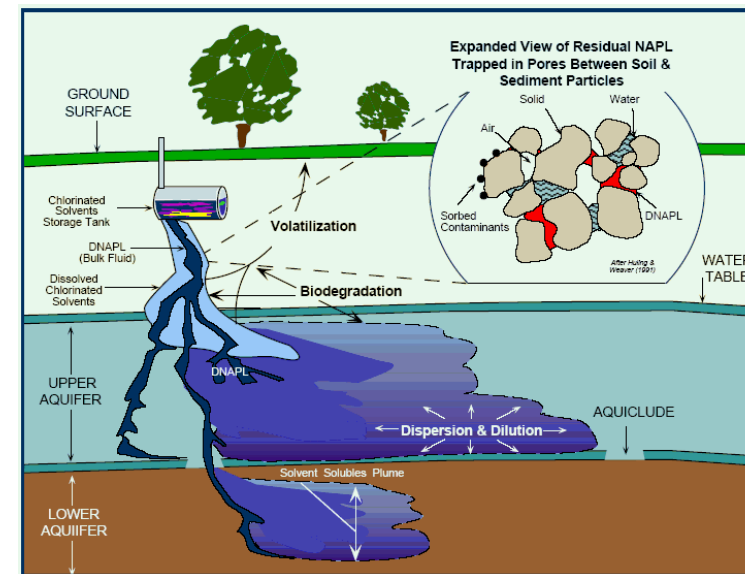
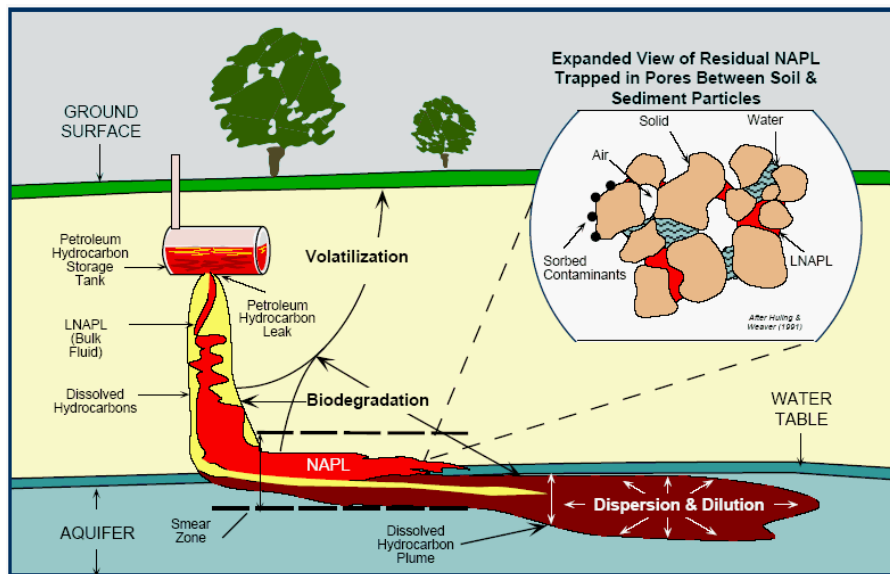
Sono liquidi mono- o multi- componente con solubilità limitata, che risultano immiscibili con l'acqua e con una densità inferiore (LNAPL, Light NAPL) o superiore (DNAPL, Dense NAPL) a quella dell'acqua

Queste caratteristiche risultano particolarmente negative dal punto di vista ambientale (sorgenti persistenti a lungo rilascio e potenziale contaminazione estesa fino ad elevate profondità nel caso dei DNAPL)



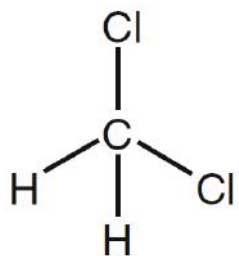
# Come si comportano i NAPL una volta sversati nel suolo?

## LNAPL vs DNAPL

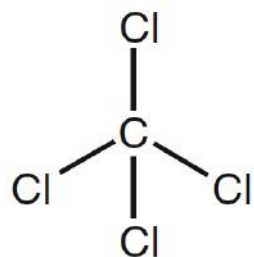


## Contaminazione da **solventi clorurati**

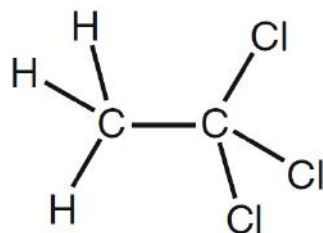
Con il termine solventi clorurati (SC) si indicano generalmente una serie di sostanze che appartengono alla categoria degli «**idrocarburi alifatici clorurati**» largamente utilizzati per le proprie caratteristiche di solventi.



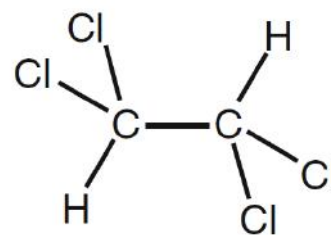
dichloromethane  
(DCM)



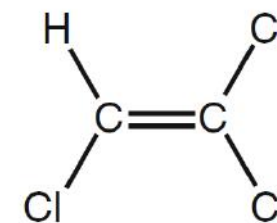
carbon tetrachloride  
(CT)



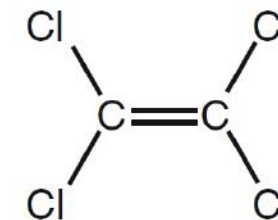
1,1,1 - trichloroethane  
(1,1,1-TCA)



1,1,2,2 - tetrachloroethane  
(1,1,2,2-TeCA)



trichloroethene  
(TCE)



perchloroethene  
(PCE)

## Contaminazione da **solventi clorurati**

Le peculiari caratteristiche chimico-fisiche dei SC determinano fortemente il loro destino una volta sversati nei suoli e sottosuoli e rendono la bonifica delle matrici ambientali impattate dalla loro presenza particolarmente complessa.

<b>Solubilità limitata</b>	→	da 200 mg L <sup>-1</sup> a 9 g L <sup>-1</sup>
<b>Densità maggiore dell'acqua</b>	→	da 1.20 a 1.60 g cm <sup>-3</sup>

Quando sversati sono presenti come **DNAPLs** (**D**ense **N**on **A**queous **P**hase **L**iquids), fasi liquide non acquose (immiscibili con l'acqua) più dense dell'acqua.

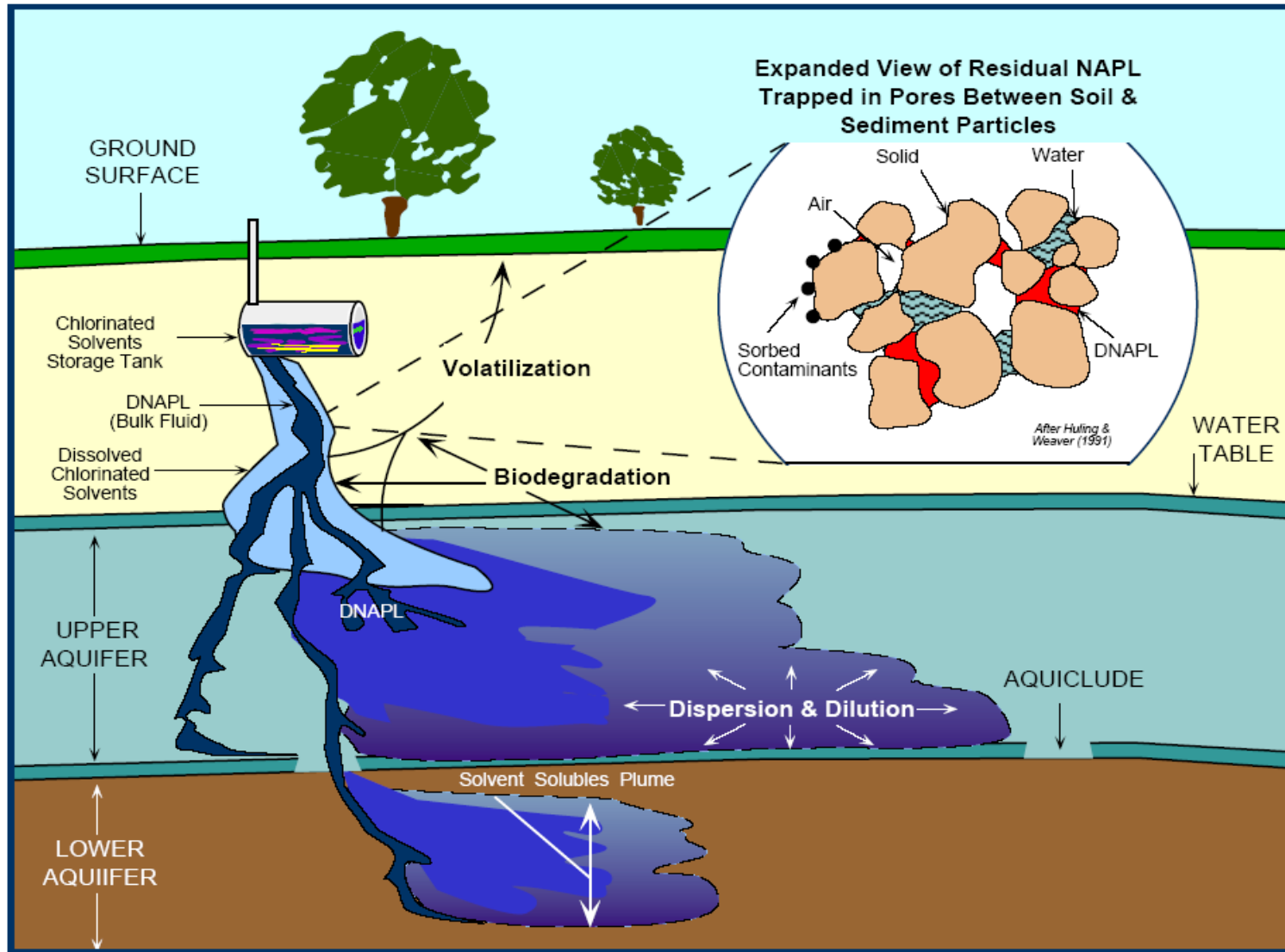
La solubilità, seppur limitata, è diversi ordini di grandezza superiore alle concentrazioni massime ammissibili in corrispondenza del confine di un sito contaminato (dell'ordine dei  $\mu\text{g L}^{-1}$  )

IUPAC Name	Common Name	Abbreviation/Acronym	Molecular Formula
<b>Chlorinated Methanes</b>			
tetrachloromethane	carbon tetrachloride	CT	CCl <sub>4</sub>
trichloromethane	chloroform	CF	CHCl <sub>3</sub>
dichloromethane	methylene chloride	DCM	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
chloromethane	methyl chloride	CM	CH <sub>3</sub> Cl
<b>Chlorinated Ethanes</b>			
hexachloroethane	perchloroethane	HCA	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
pentachloroethane	—	PCA	C <sub>2</sub> HCl <sub>5</sub>
1,1,1,2-tetrachloroethane	—	1,1,1,2-TeCA	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
1,1,2,2-tetrachloroethane	—	1,1,2,2-TeCA	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
1,1,2-trichloroethane	—	1,1,2-TCA	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>
1,1,1-trichloroethane	methyl chloroform	1,1,1-TCA	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>
1,2-dichloroethane	—	1,2-DCA	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
1,1-dichloroethane	—	1,1-DCA	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
chloroethane	—	CA	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl
<b>Chlorinated Ethenes</b>			
tetrachloroethene	perchloroethene	PCE	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
trichloroethene	—	TCE	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>
<i>cis</i> -1,2-dichloroethene	<i>cis</i> -dichloroethene	<i>cis</i> -DCE	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<i>trans</i> -1,2-dichloroethene	<i>trans</i> -dichloroethene	<i>trans</i> -DCE	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
1,1-dichloroethene	vinylidene chloride	1,1-DCE	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
chloroethene	vinyl chloride	VC	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl



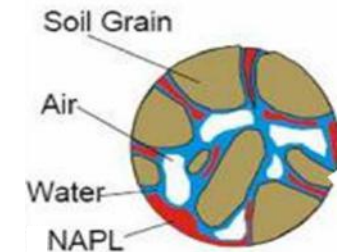
IUPAC Name	Common Name	Abbreviation/Acronym	Molecular Formula	CSC ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	solubilità ( $\text{mg L}^{-1}$ )	densità ( $\text{g cm}^{-3}$ )
<b>Chlorinated Methanes</b>						
tetrachloromethane	carbon tetrachloride	CT	$\text{CCl}_4$			
trichloromethane	chloroform	CF	$\text{CHCl}_3$	0.15	7950	1.47
dichloromethane	methylene chloride	DCM	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$			
chloromethane	methyl chloride	CM	$\text{CH}_3\text{Cl}$	1.5	5320	gas
<b>Chlorinated Ethanes</b>						
hexachloroethane	perchloroethane	HCA	$\text{C}_2\text{Cl}_6$			
pentachloroethane	—	PCA	$\text{C}_2\text{HCl}_5$			
1,1,1,2-tetrachloroethane	—	1,1,1,2-TeCA	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$			
1,1,2,2-tetrachloroethane	—	1,1,2,2-TeCA	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	0.05	2830	1.59
1,1,2-trichloroethane	—	1,1,2-TCA	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	0.2	4590	1.44
1,1,1-trichloroethane	methyl chloroform	1,1,1-TCA	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$			
1,2-dichloroethane	—	1,2-DCA	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	3	8600	1.23
1,1-dichloroethane	—	1,1-DCA	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	810	5040	1.17
chloroethane	—	CA	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$			
<b>Chlorinated Ethenes</b>						
tetrachloroethene	perchloroethene	PCE	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	1.1	206	1.62
trichloroethene	—	TCE	$\text{C}_2\text{HCl}_3$	1.5	1280	1.46
<i>cis</i> -1,2-dichloroethene	<i>cis</i> -dichloroethene	<i>cis</i> -DCE	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	60	6400	1.28
<i>trans</i> -1,2-dichloroethene	<i>trans</i> -dichloroethene	<i>trans</i> -DCE	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$		4500	1.26
1,1-dichloroethene	vinylidene chloride	1,1-DCE	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	0.05	2420	1.21
chloroethene	vinyl chloride	VC	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	0.5	8800	gas

# If NAPL density > water density .... Tipico Scenario di Contaminazione da SC



## Saturazione da DNAPL ( $S_0$ )

è la percentuale di DNAPL che occupa la porosità totale



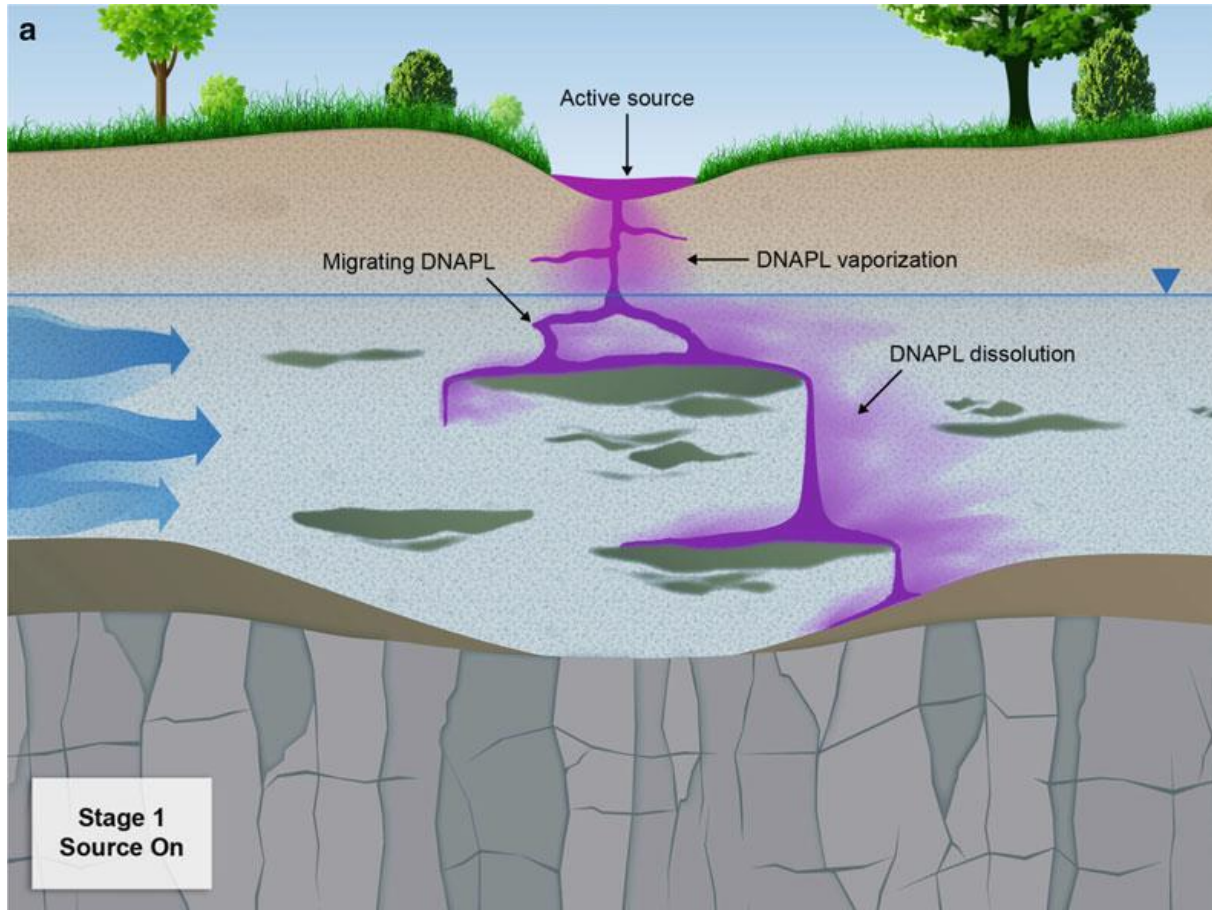
## Saturazione residuale ( $S_r$ )

è la percentuale di DNAPL che non può essere mobilizzata e recuperata (fondamentalmente dovuta a forze di natura capillare)

se  $S_0 > S_r$  una parte di DNAPL è mobile

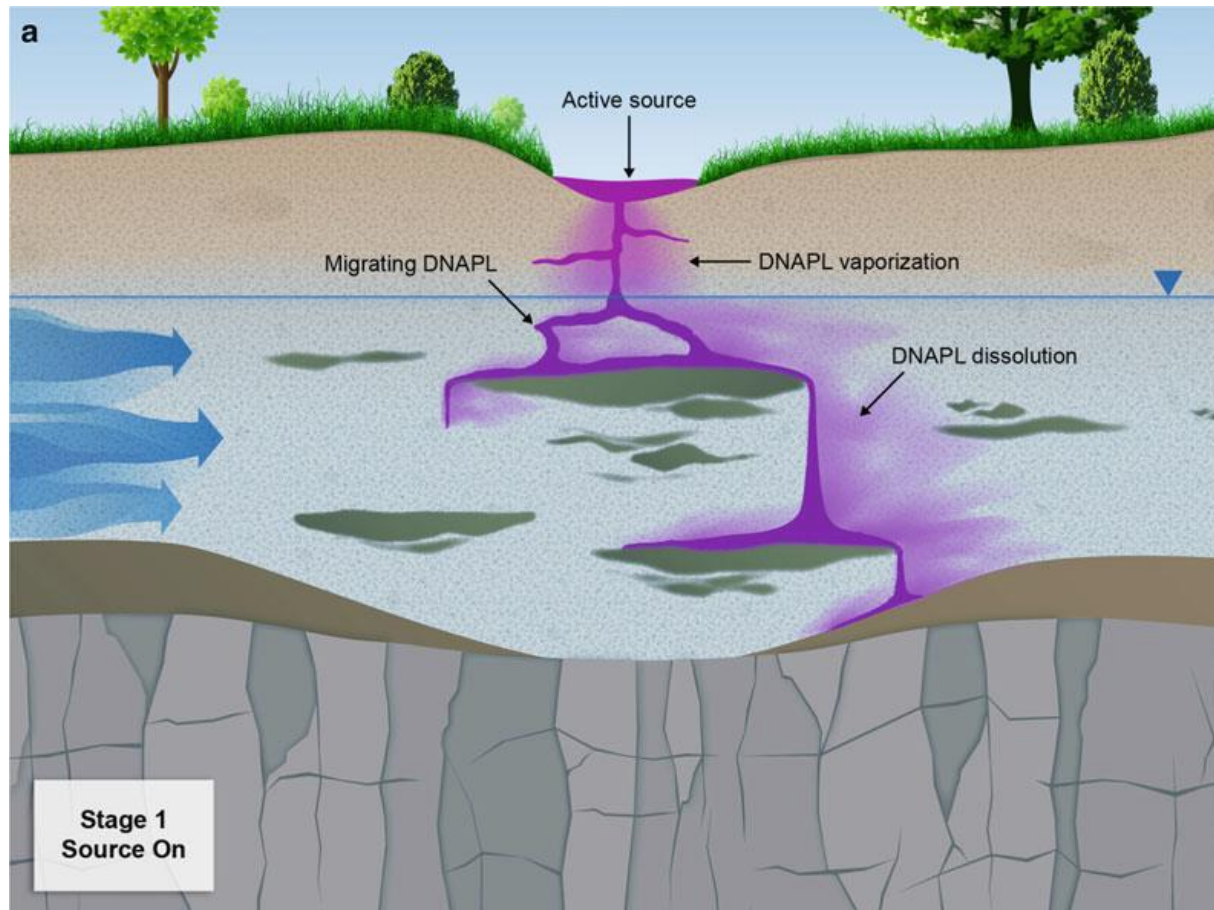
se  $S_0 < S_r$  il DNAPL è «residuale» e non si muove (sorgente a lento rilascio)

# Aging della sorgente secondaria di contaminazione



From: «Chlorinated Solvent Source Zone remediation» Kueper *et al.*, SERDP, ESTCP, 2014

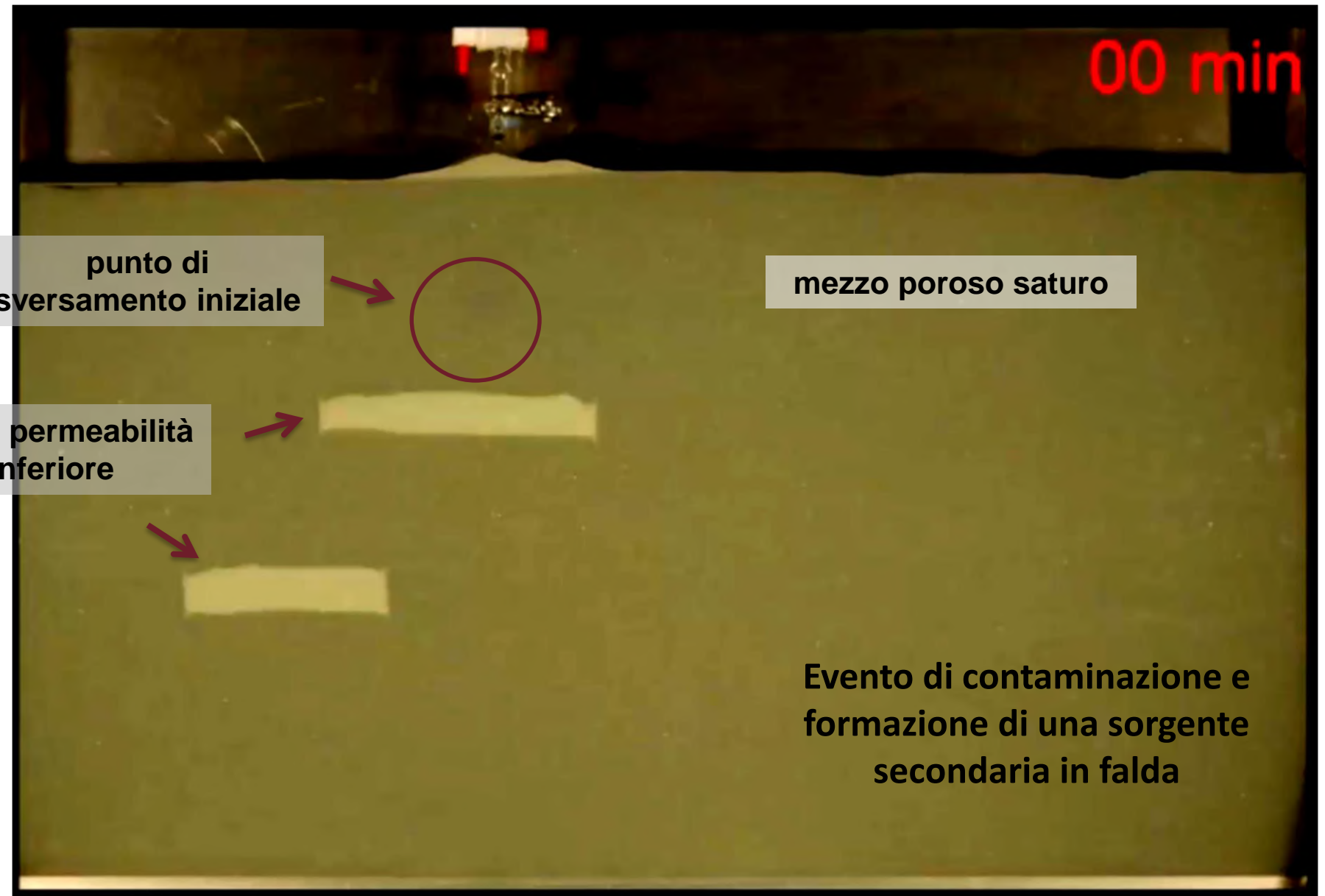
# Aging della sorgente secondaria di contaminazione



From: «Chlorinated Solvent Source Zone remediation» Kueper *et al.*, SERDP, ESTCP, 2014

- Rilascio iniziale di DNAPL (***sorgente primaria attiva***)
- Il rilascio può essere breve e temporaneo oppure persistente nel tempo
- Il percorso di migrazione del DNAPL dipende dalla natura, dal volume e dalla durata dello sversamento
- Massa significativa del DNAPL associata alle ***zone a maggiore permeabilità***

## Formazione di una sorgente secondaria in falda



## Esperimenti in Box Model

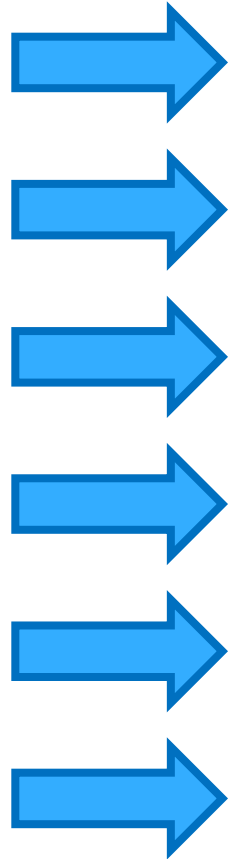
Progetto Europeo  
ModelPROBE  
(Prof. Paolo Viotti,  
DICEA, Sapienza)

1 h e 13 min

Fase residuale

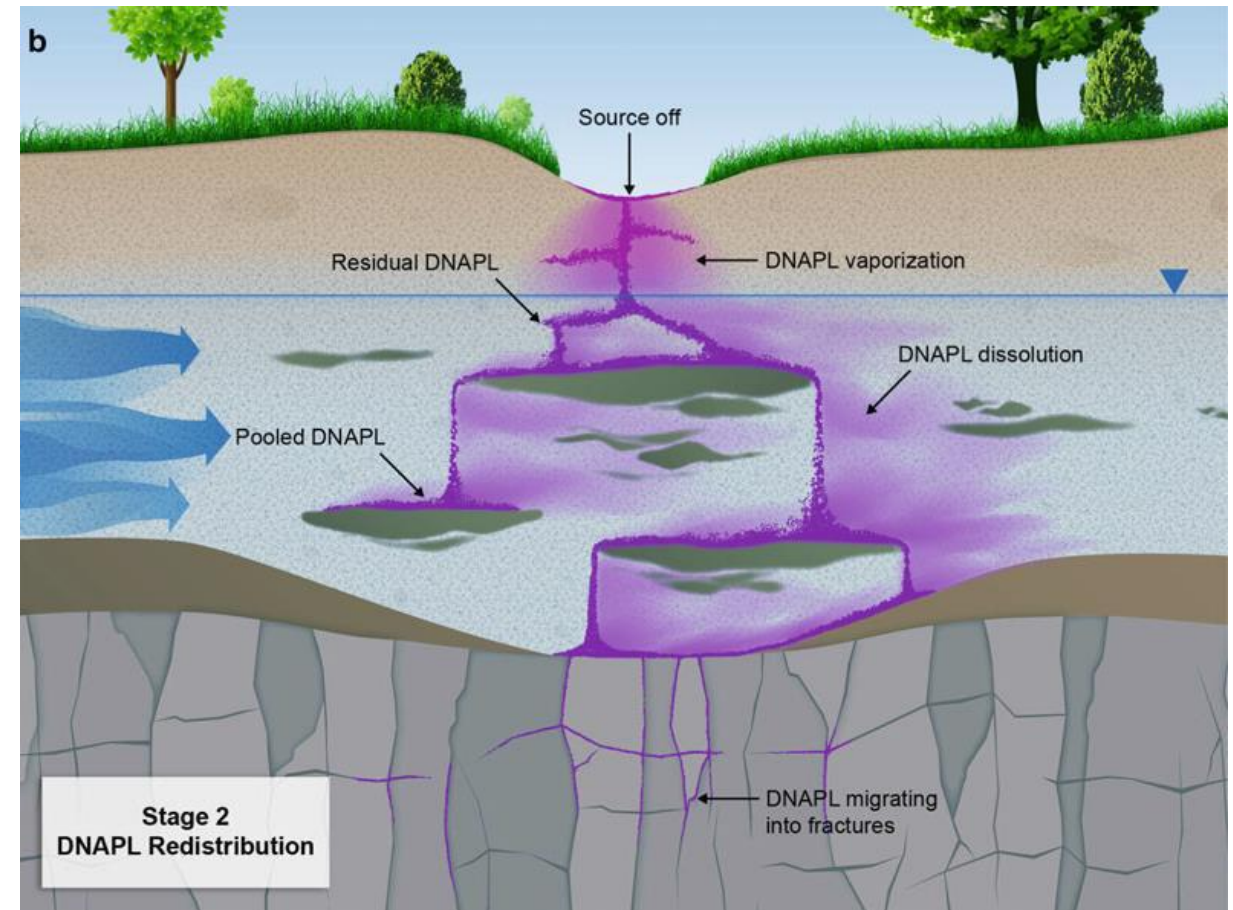


Pennacchio di  
contaminazione



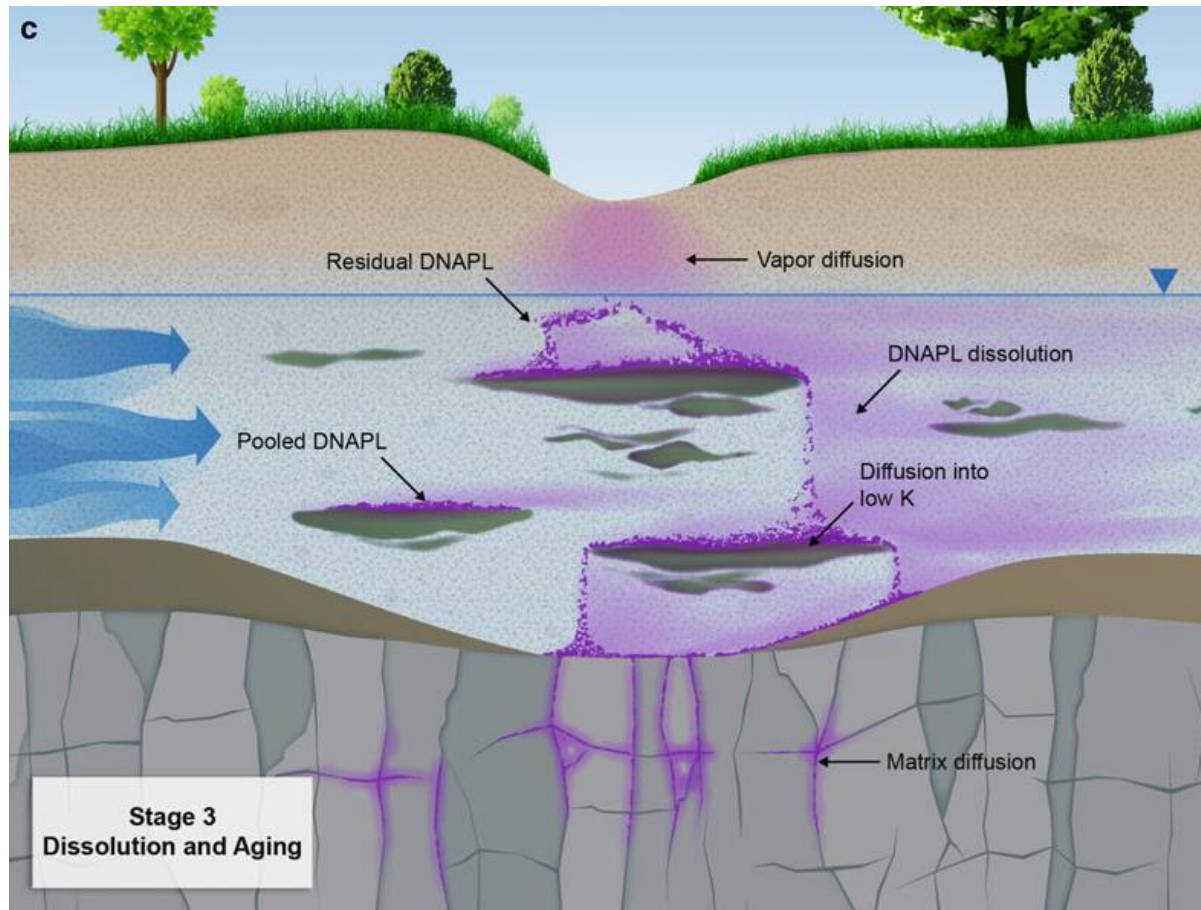
# Aging della sorgente secondaria di contaminazione

- **Sorgente primaria rimossa**
- Continua la migrazione del DNAPL fino ad arrivare ad una distribuzione “statica” della fase residuale del DNAPL e DNAPL pools (**DNAPL architecture**)
- Lo stage di ridistribuzione del DNAPL continua per un periodo di tempo, dopo la rimozione della sorgente primaria, di **durata da mesi a decenni**
- Significativa la **vaporizzazione** al di sopra della tavola d’acqua e la solubilizzazione nell’acqua di falda con **formazione del pennacchio**



From: «Chlorinated Solvent Source Zone remediation» Kueper *et al.*, SERDP, ESTCP, 2014

# Aging della sorgente secondaria di contaminazione



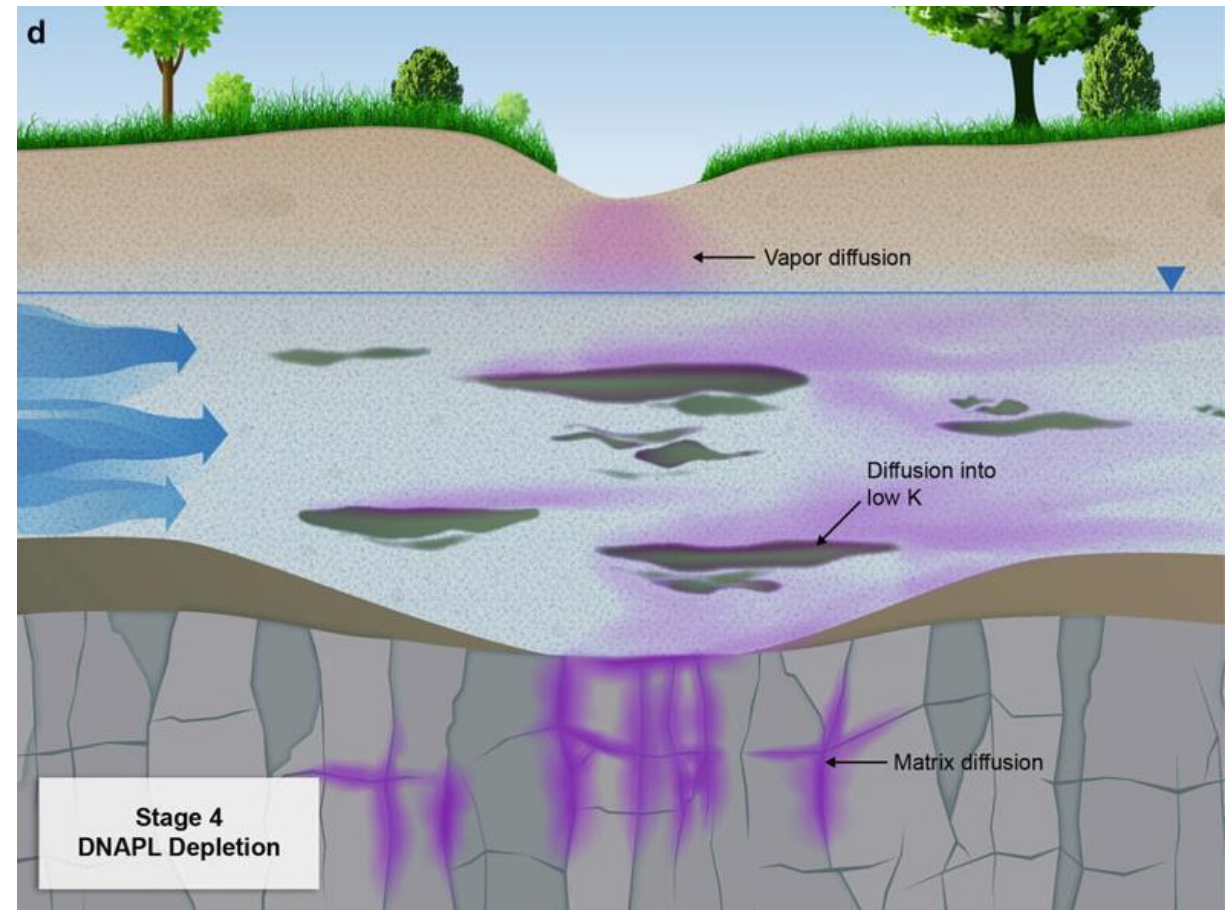
From: «Chlorinated Solvent Source Zone remediation» Kueper *et al.*, SERDP, ESTCP, 2014

- Continua la **solubilizzazione** e la **vaporizzazione** del DNAPL con lo sviluppo dei corrispondenti pennacchi
- Il flusso di contaminanti nella falda usualmente è massimo alla fine dello stadio 2 di redistribuzione ed all'inizio dello stadio 3
- Il continuo trasferimento di massa determina la **progressiva riduzione del DNAPL** nella zona insatura (più veloce) ed in quella satura
- Sia la dissoluzione che la volatilizzazione dipendono dalla composizione del DNAPL (solubilità effettiva vs. solubilità)
- Significativa **diffusione dei contaminati all'interno delle zone a minore permeabilità** (limi, argille, bedrock)



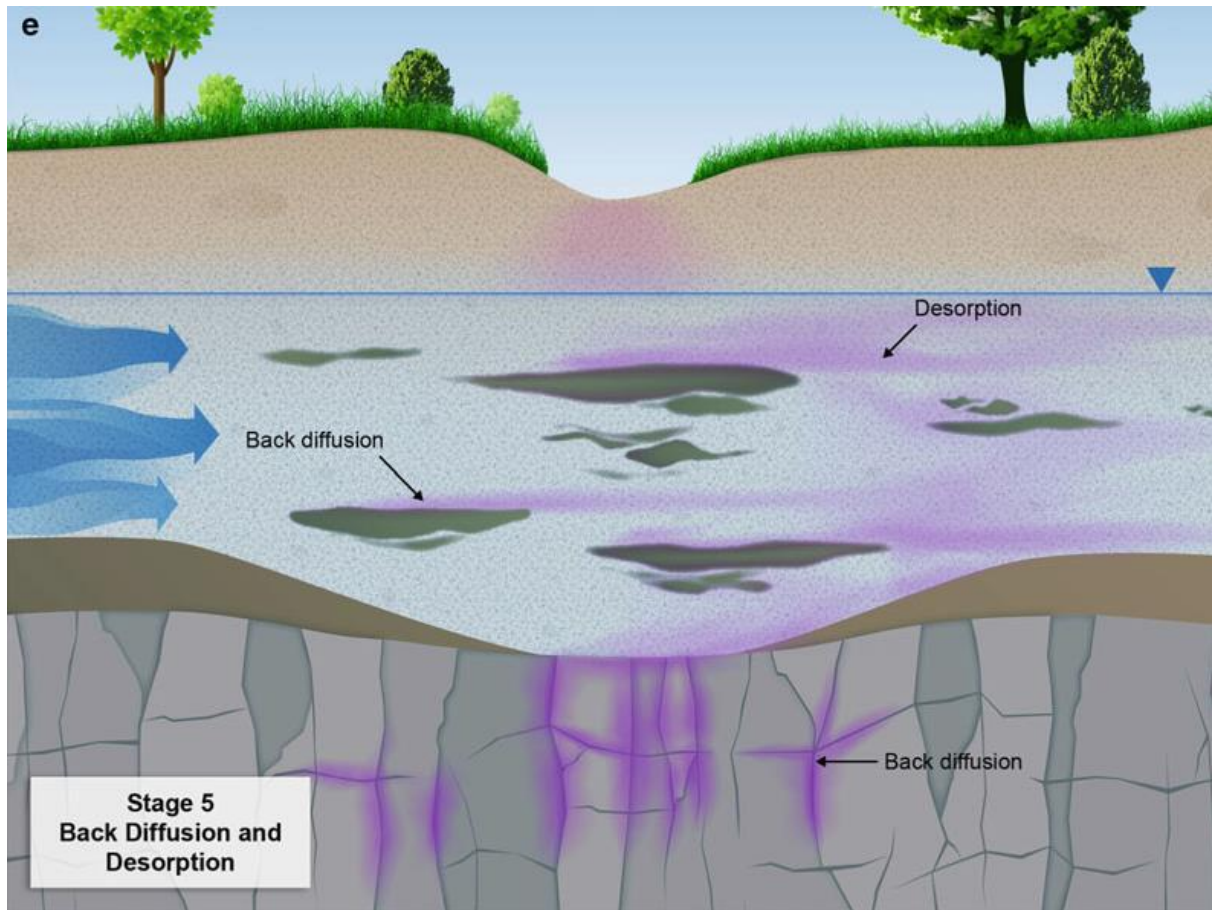
# Aging della sorgente secondaria di contaminazione

- La **massa di DNAPL è completamente rimossa** come conseguenza della dissoluzione, vaporizzazione e diffusione
- Continua e diventa sempre più significativa la **diffusione nelle zone a minore permeabilità**
- Il tempo richiesto per il raggiungimento dello stadio 4 nella zona satura può variare da **pochi anni** (falda trasmissiva e piccolo volume di DNAPL) a **centinaia di anni** (grande volume sversato e falda con bassa permeabilità)
- Nella zona insatura la completa rimozione del DNAPL avverrà in un tempo minore (da pochi mesi a qualche decennio)



From: «Chlorinated Solvent Source Zone remediation» Kueper *et al.*, SERDP, ESTCP, 2014

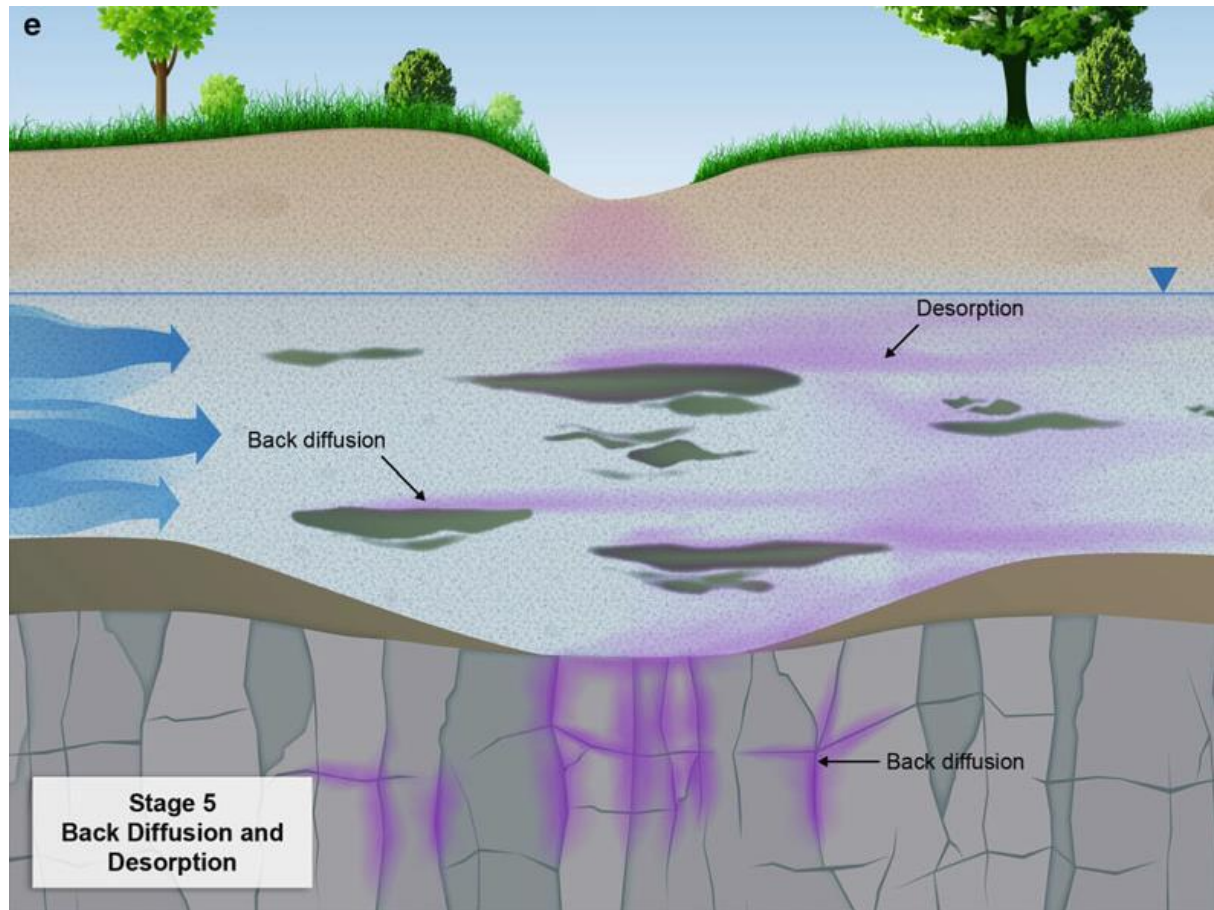
# Aging della sorgente secondaria di contaminazione



From: «Chlorinated Solvent Source Zone remediation» Kueper *et al.*, SERDP, ESTCP, 2014

- Dopo il completo esaurimento del DNAPL la **massa totale di contaminante nella zona satura sarà presente come adsorbita alla superficie della matrice solida, intrappolata nelle zone a bassa permeabilità e disciolta nella fase liquida**
- La quantità complessivamente adsorbita sarà fortemente dipendente dalle caratteristiche stratigrafiche e dalla durata degli stadi precedenti
- La concentrazione di contaminante nelle zone trasmissive comincerà a diminuire per l'ingresso di acqua pulita. Questo innesca la **retrodiffusione del contaminante** dagli strati meno permeabili
- La retrodiffusione continuerà per un tempo certamente superiore a quello precedente di diffusione

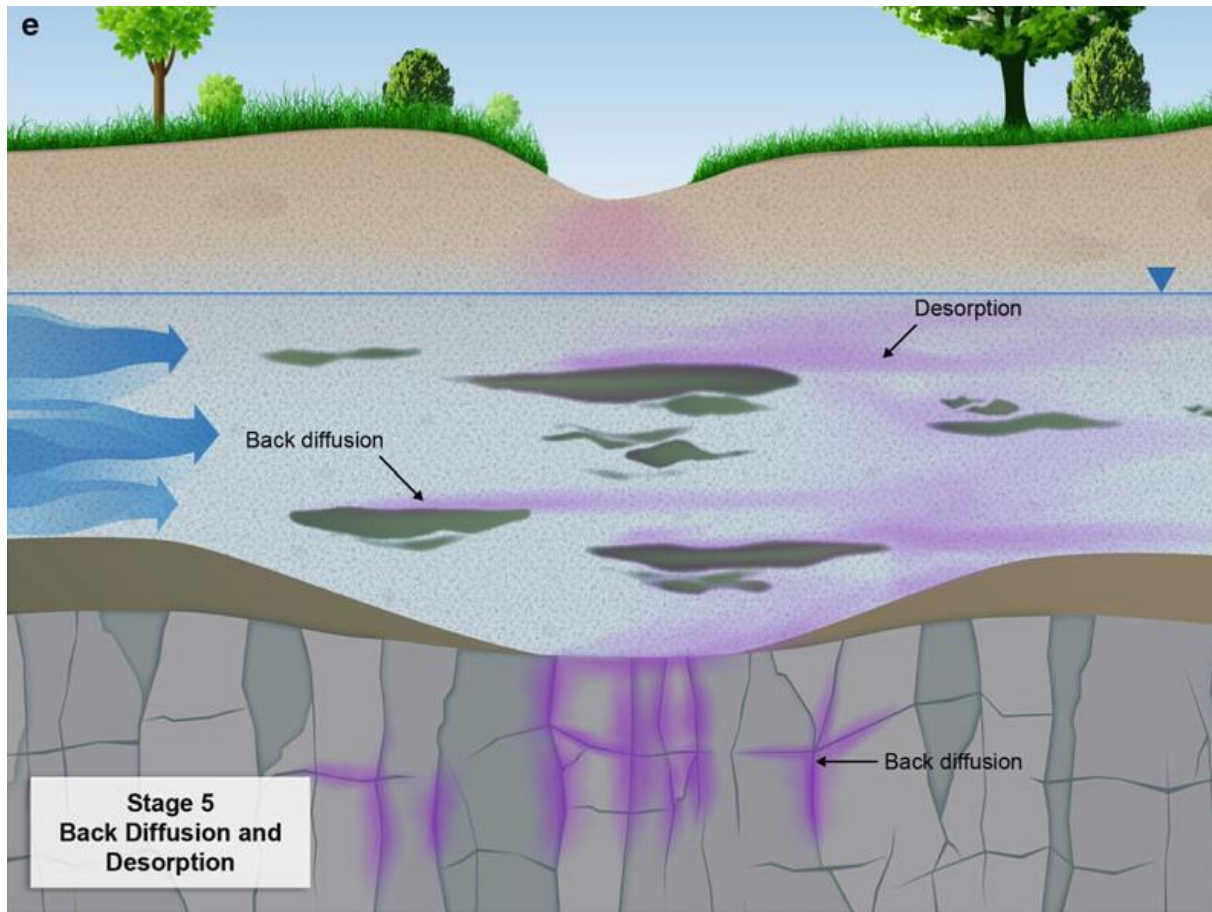
# Aging della sorgente secondaria di contaminazione



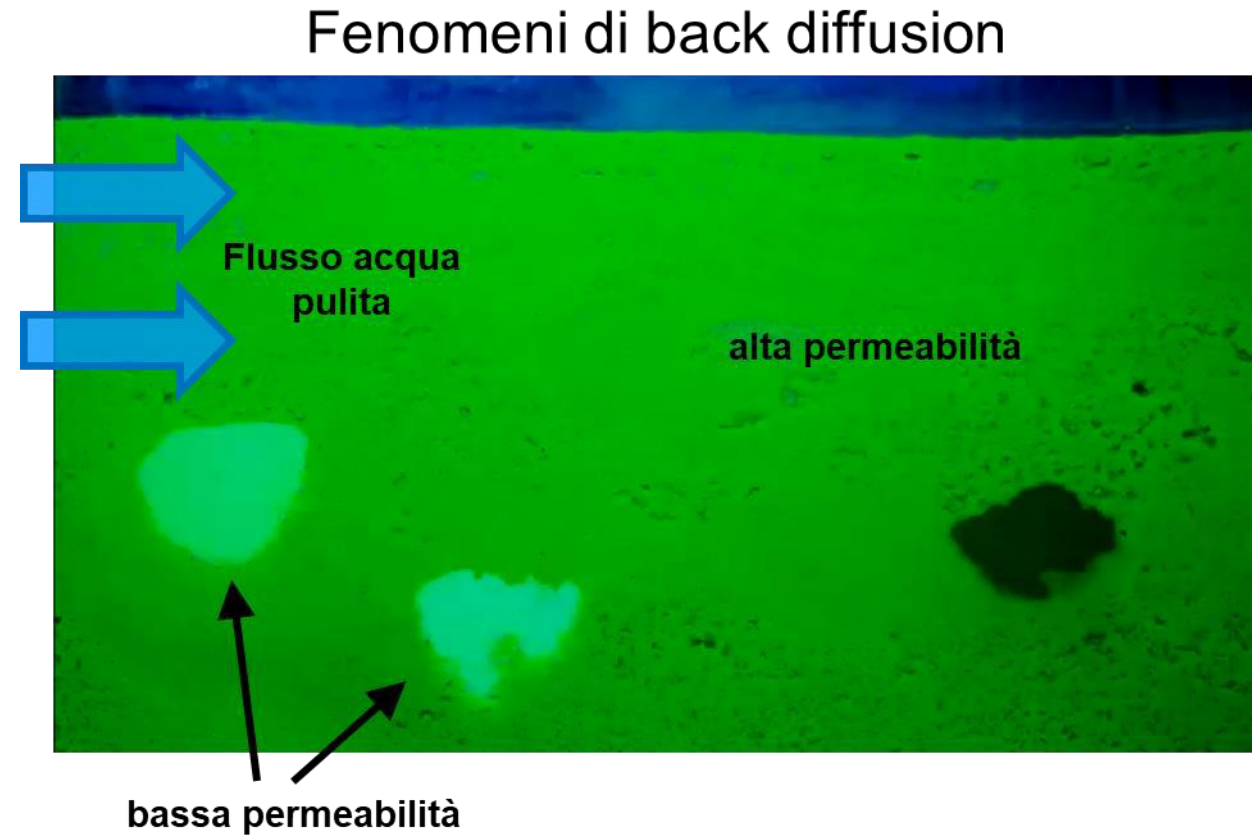
From: «Chlorinated Solvent Source Zone remediation» Kueper *et al.*, SERDP, ESTCP, 2014

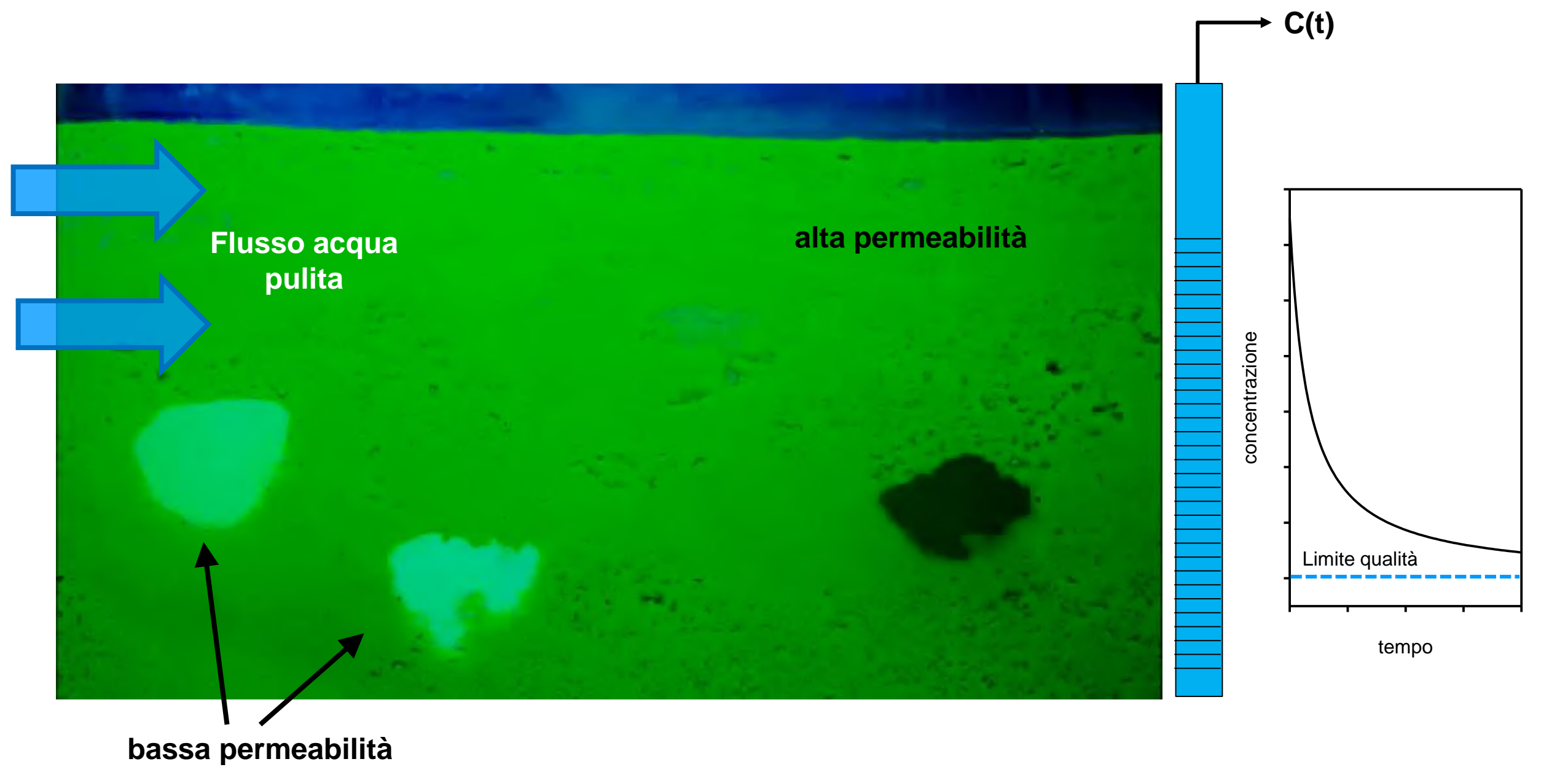
Generalmente la **retrodifusione** non consente il raggiungimento degli **obiettivi di qualità/bonifica** soprattutto nelle situazioni in cui la proporzione dei materiali a bassa permeabilità è superiore a quella dei materiali ad alta permeabilità

# Aging della sorgente secondaria di contaminazione

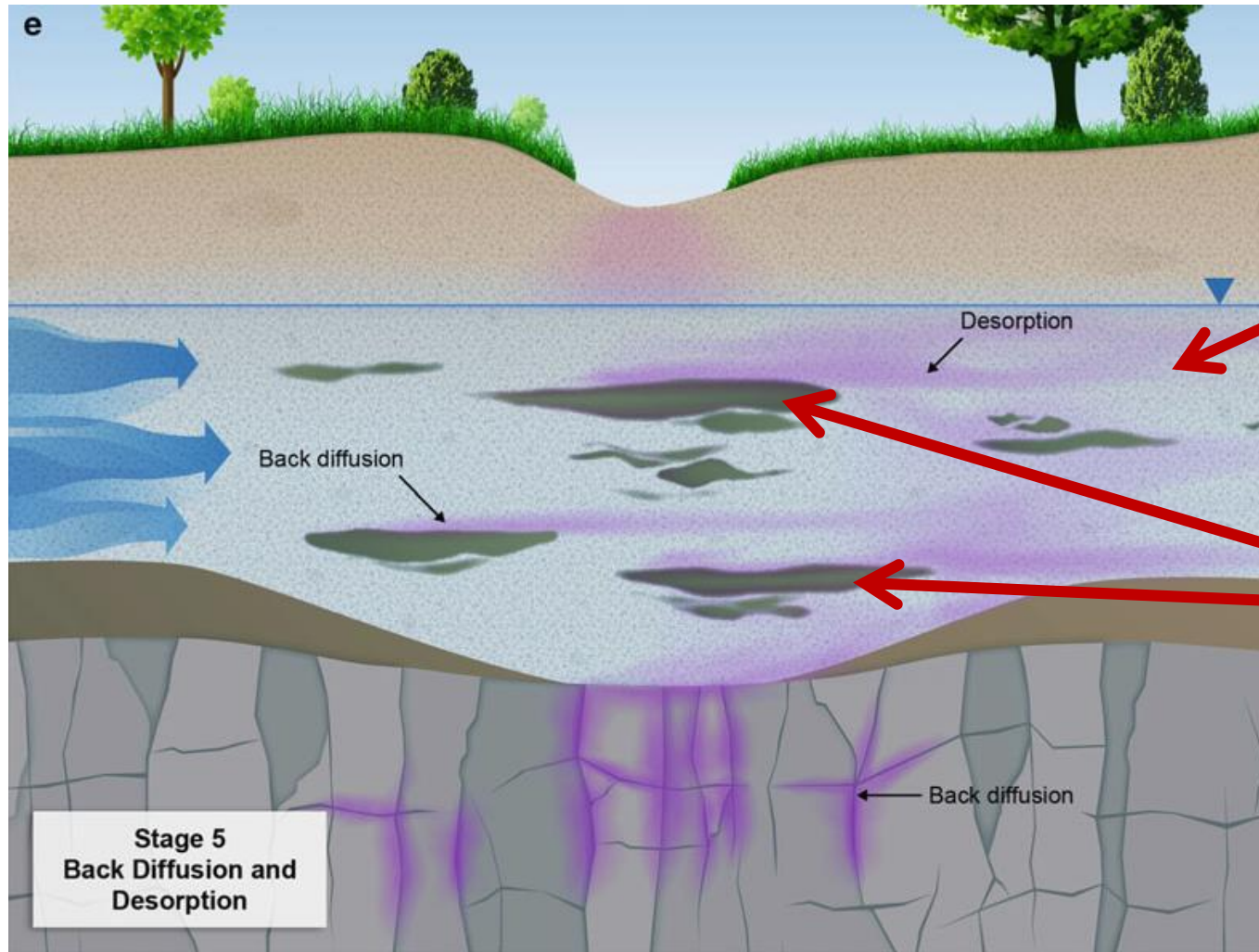


From: «Chlorinated Solvent Source Zone remediation» Kueper *et al.*, SERDP, ESTCP, 2014





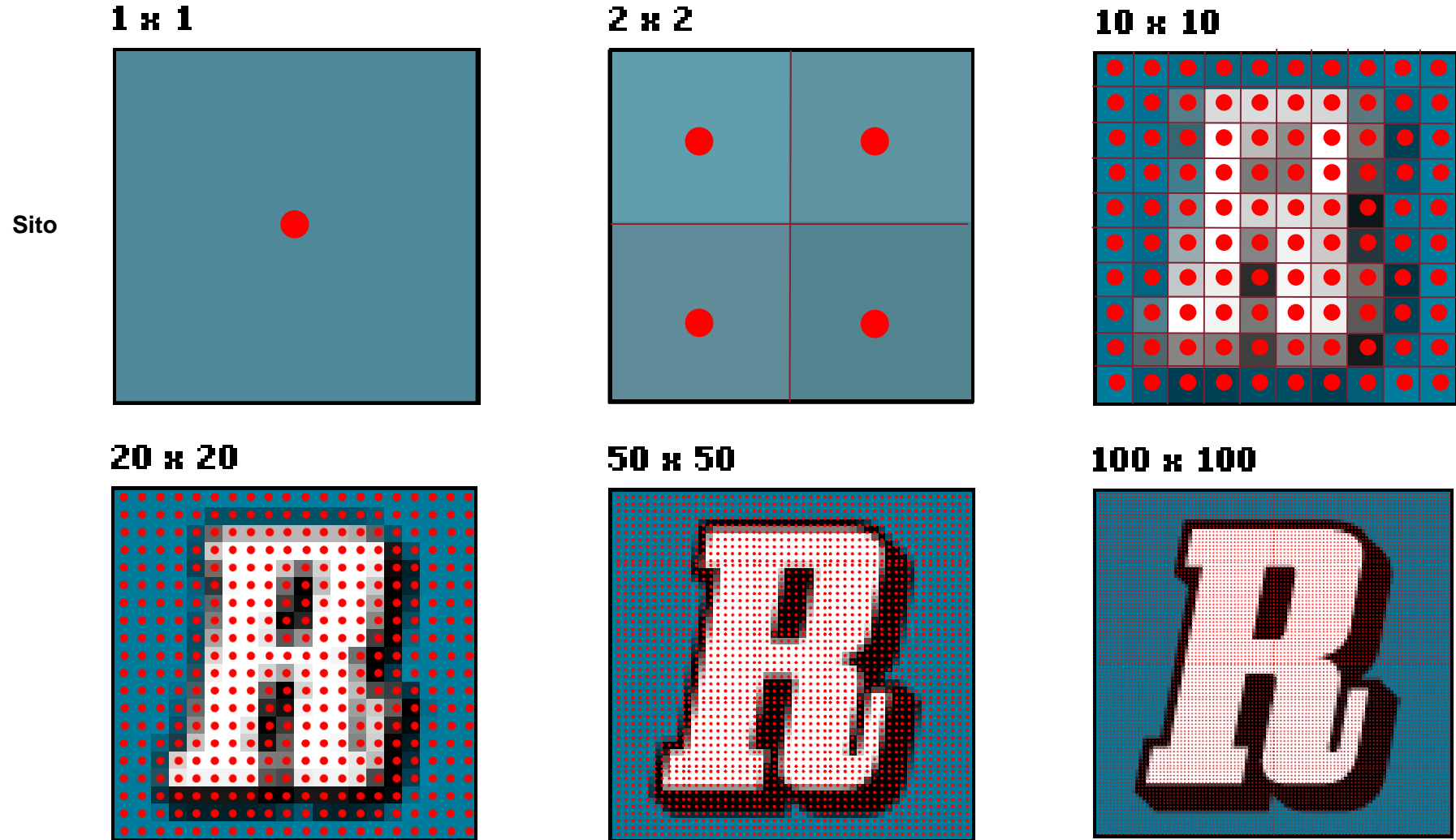
# Strategie per la bonifica di falde acquifere storicamente contaminate da DNAPL (gestione della sorgente e del pennacchio)



Gestione «sostenibile»  
dei pennacchi di  
contaminazione  
persistenti

Tecnologie efficaci  
nella rimozione di  
sorgenti secondarie  
attive

# Risoluzione nella caratterizzazione di un sito inquinato



# Dal campionamento tradizionale ai sistemi ad alta risoluzione



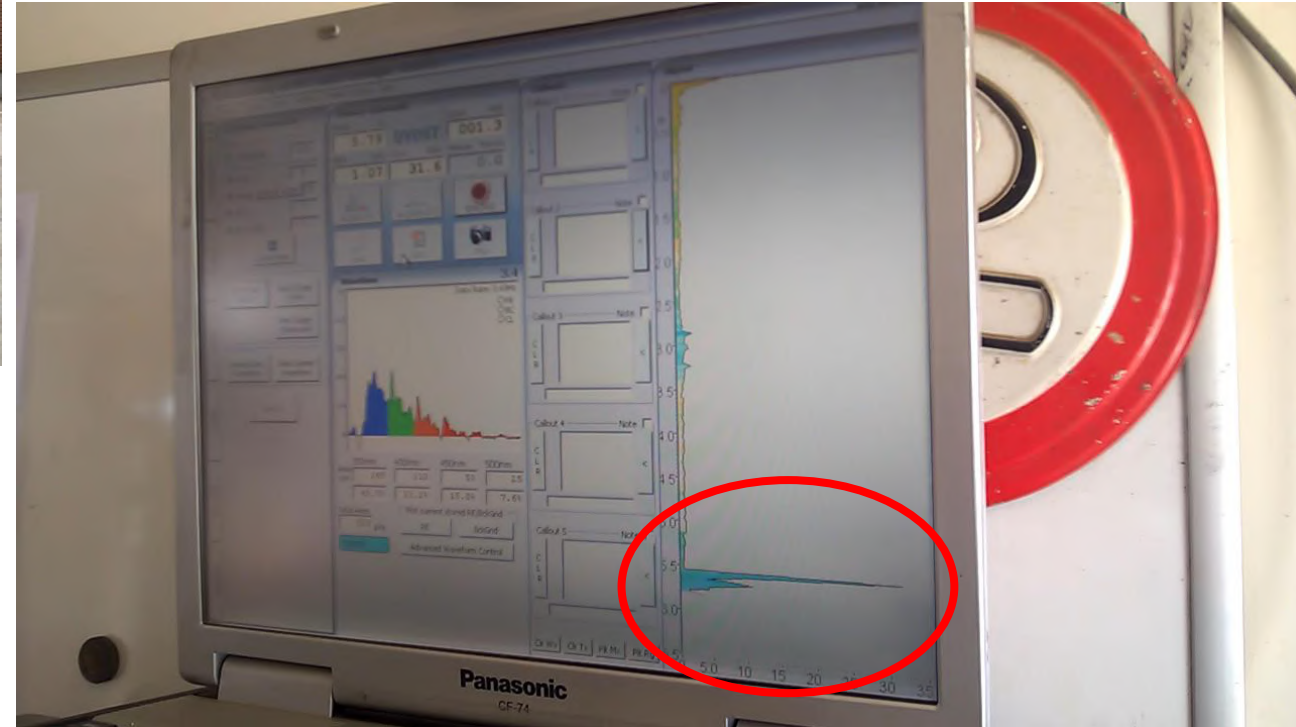


# High Resolution Site Characterization (HRSC)

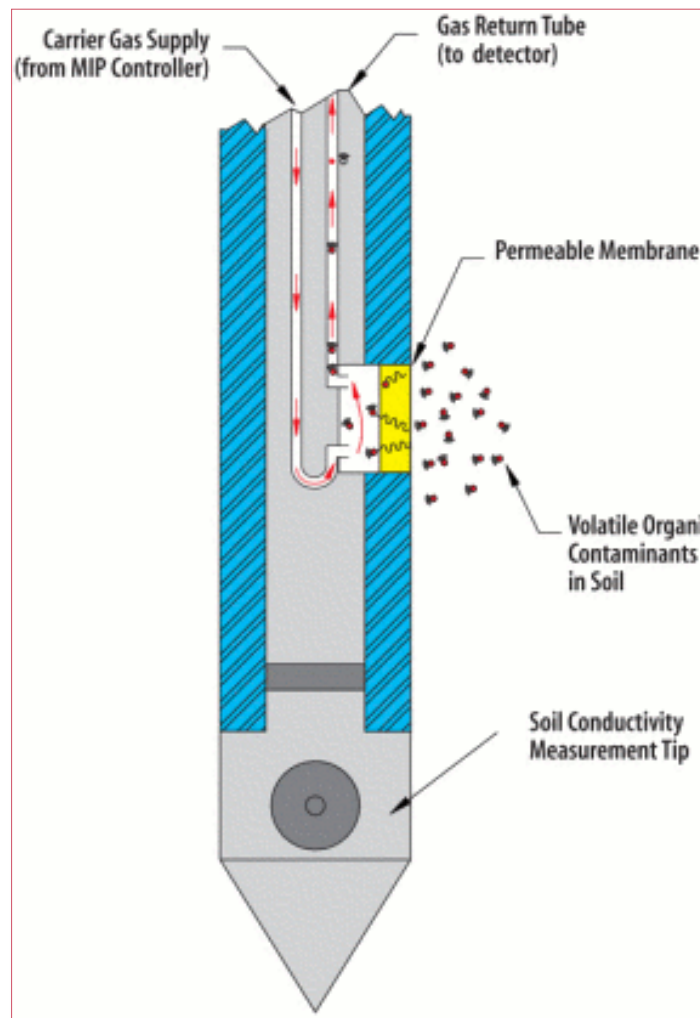


Disponibilità di mezzi

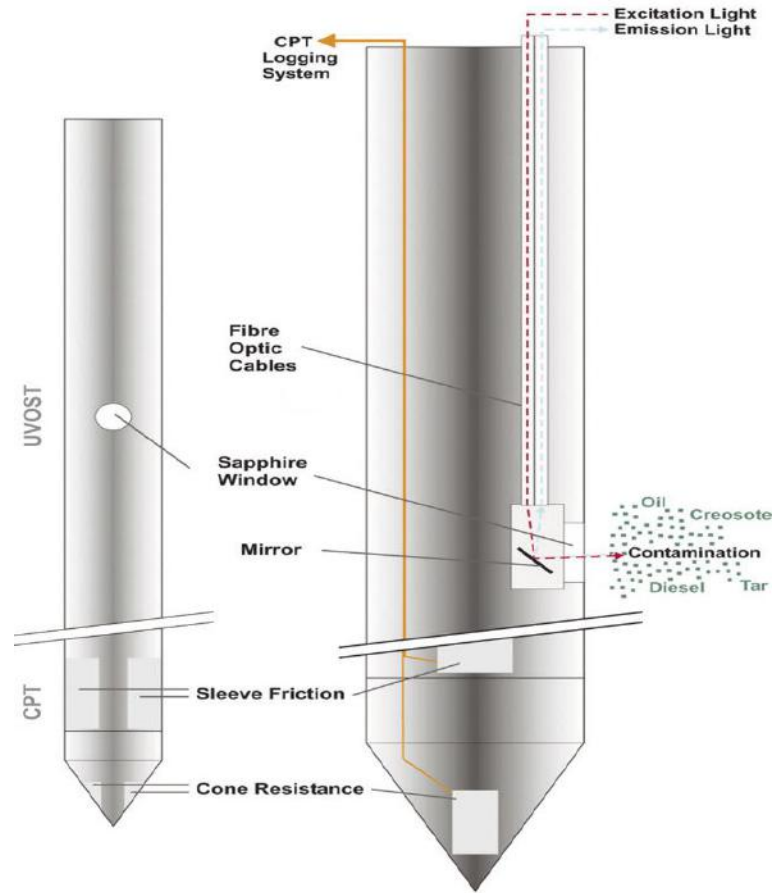
Acquisizione in real time delle informazioni sulla contaminazione con possibilità di adattare i piani di caratterizzazione



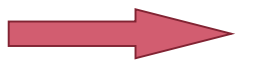
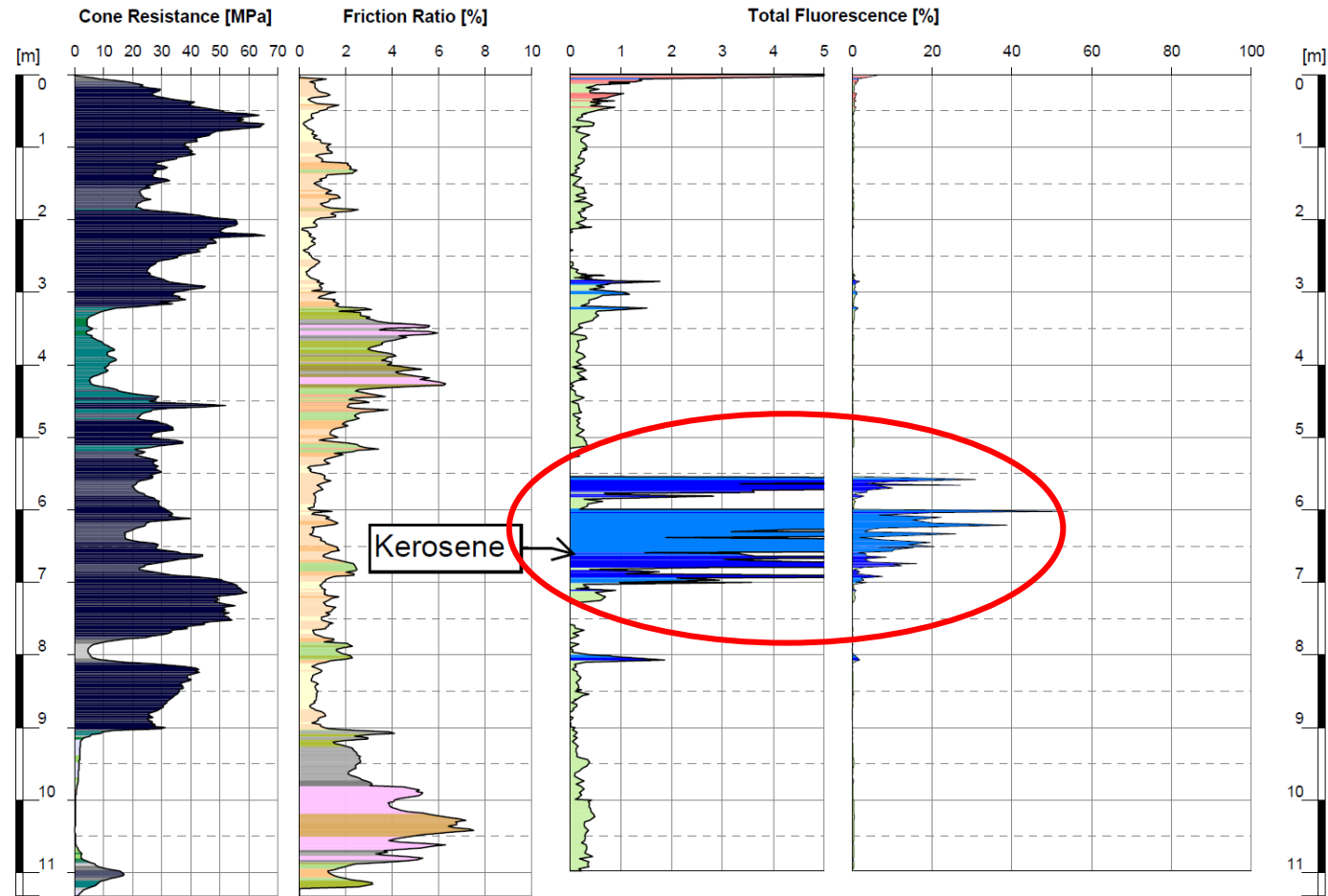
# HRSC → MIP (Membrane Interface Probe)



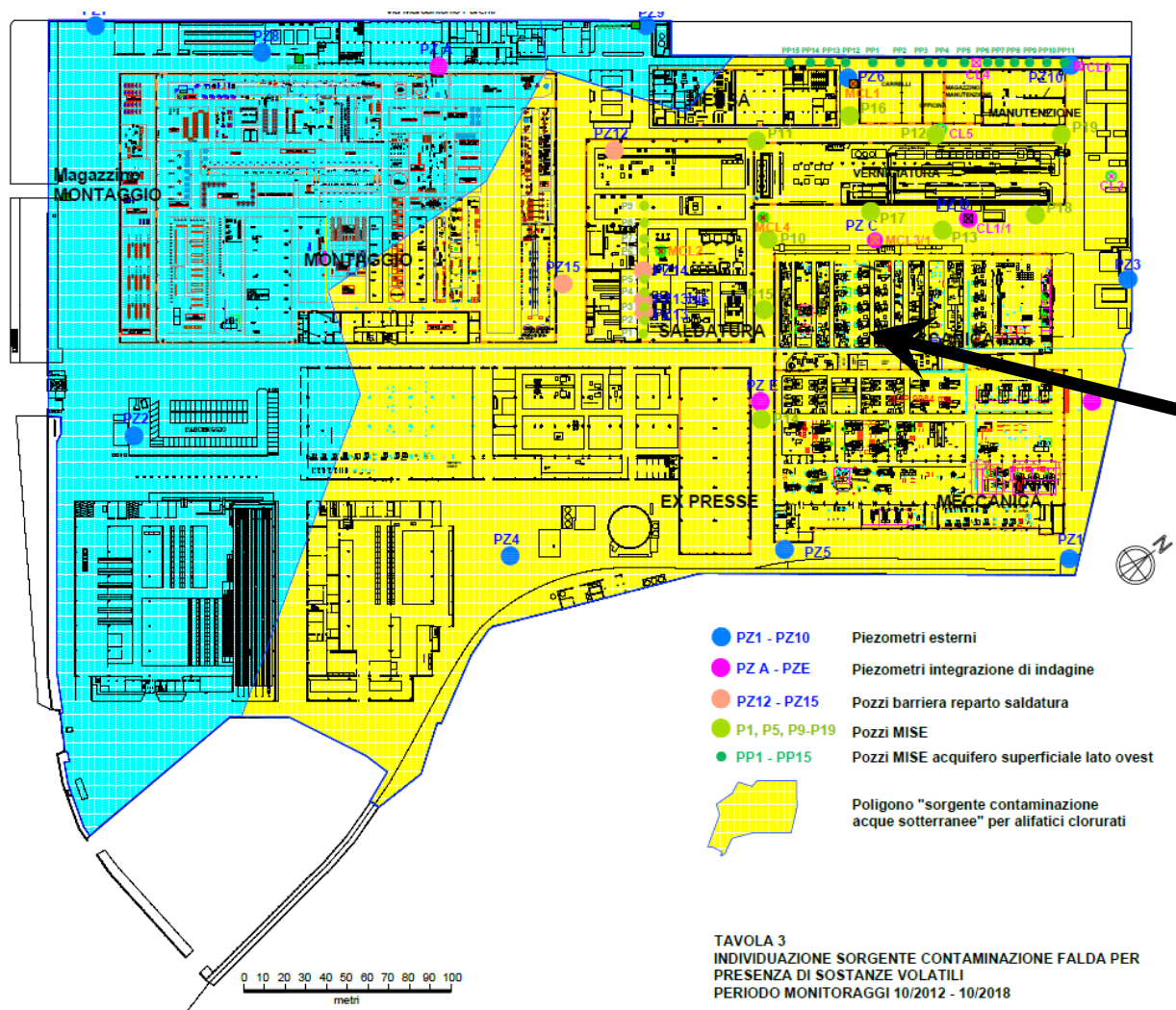
# HRSC → LIF (Laser Induced Fluorescence)



# HRSC → LIF (Laser Induced Fluorescence)

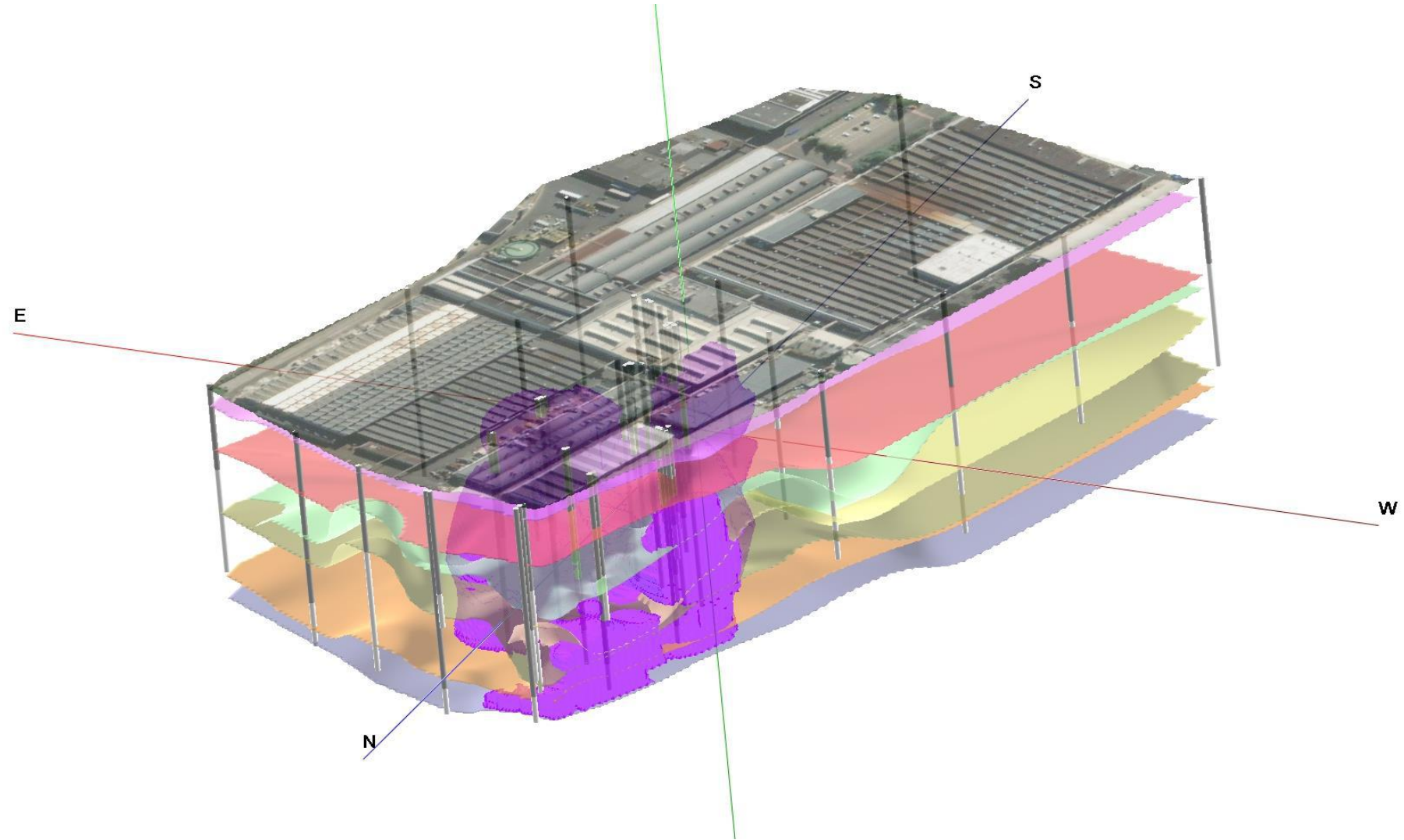


# Modelli concettuali a supporto della bonifica vs AdR

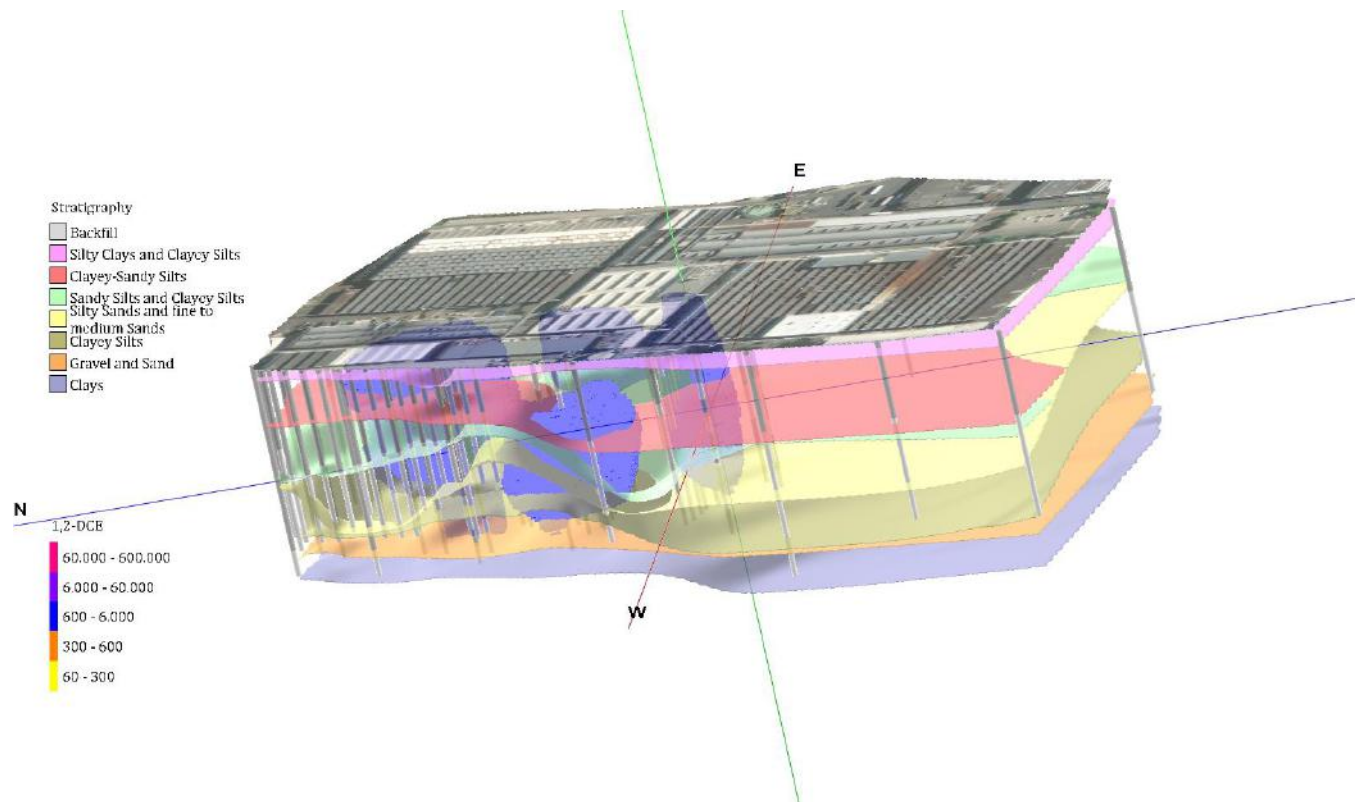
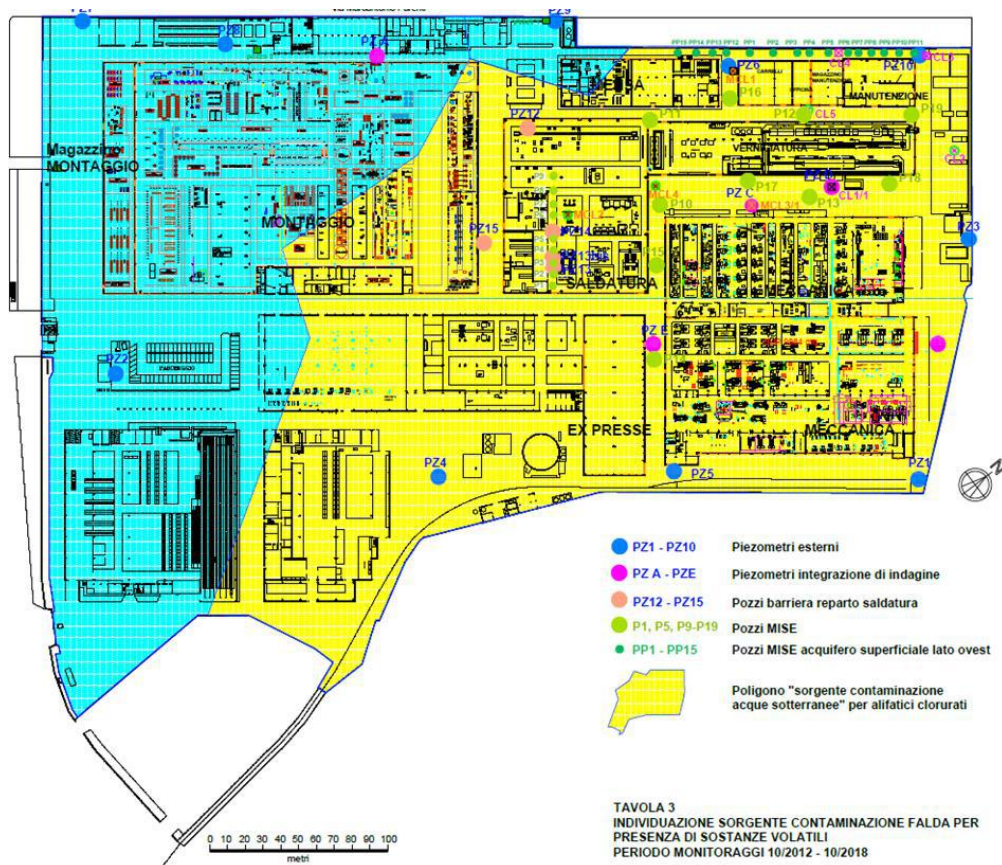


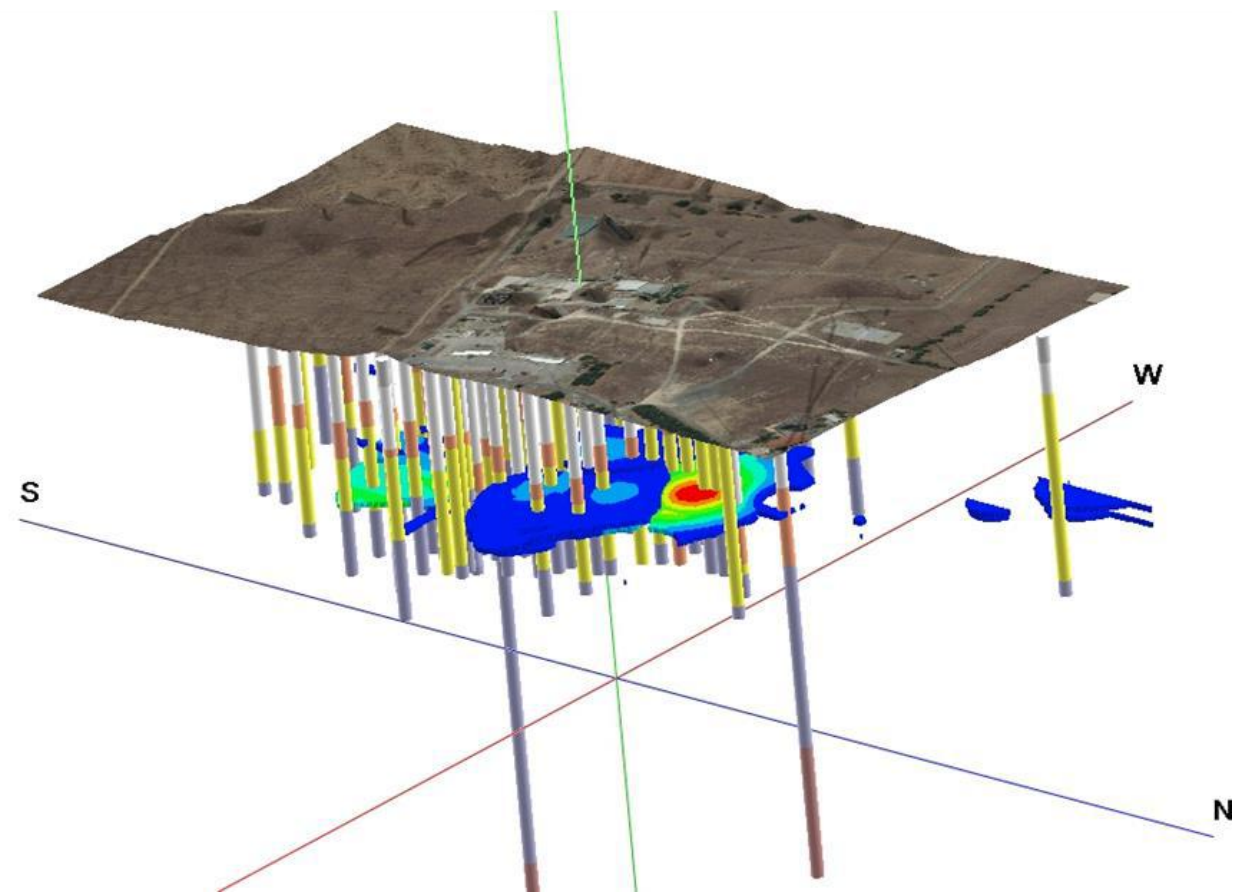
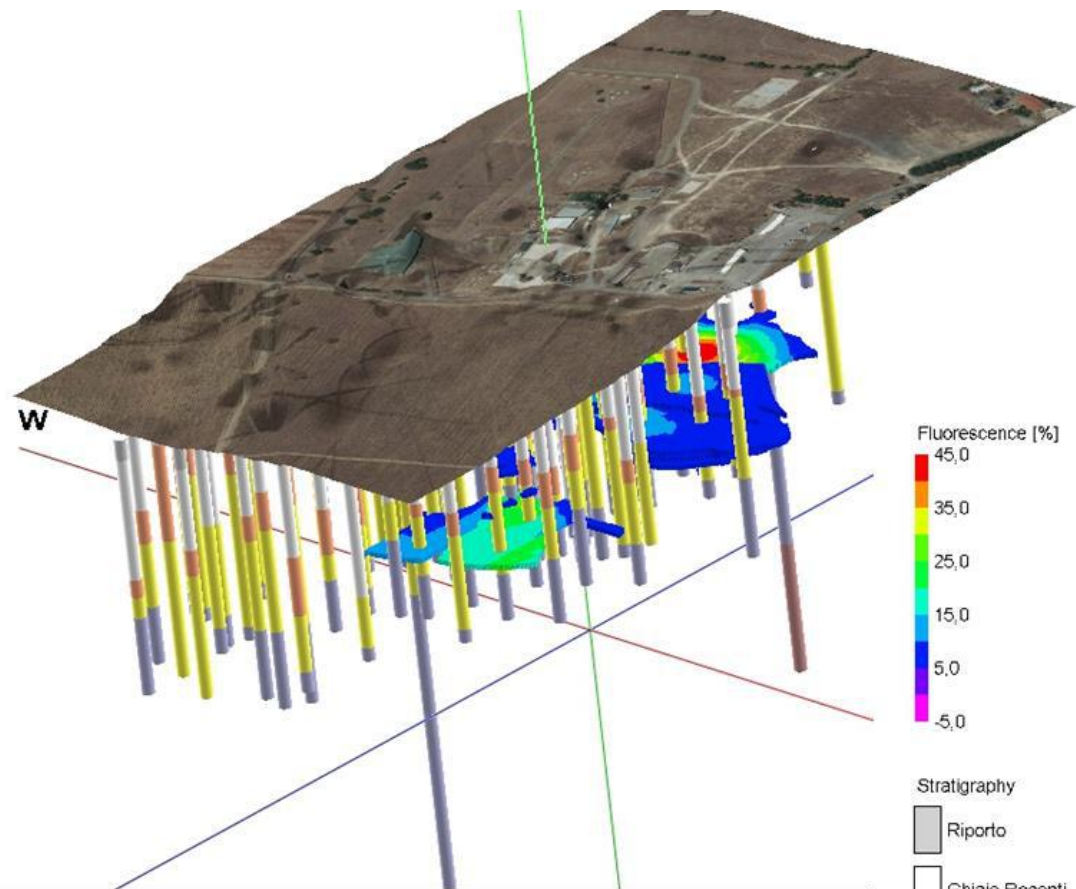
Sorgente di  
contaminazione  
falda per AdR

# Modelli concettuali avanzati dei siti contaminati



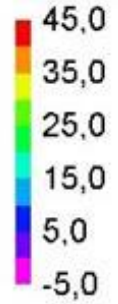
# Modelli concettuali a supporto della bonifica vs AdR



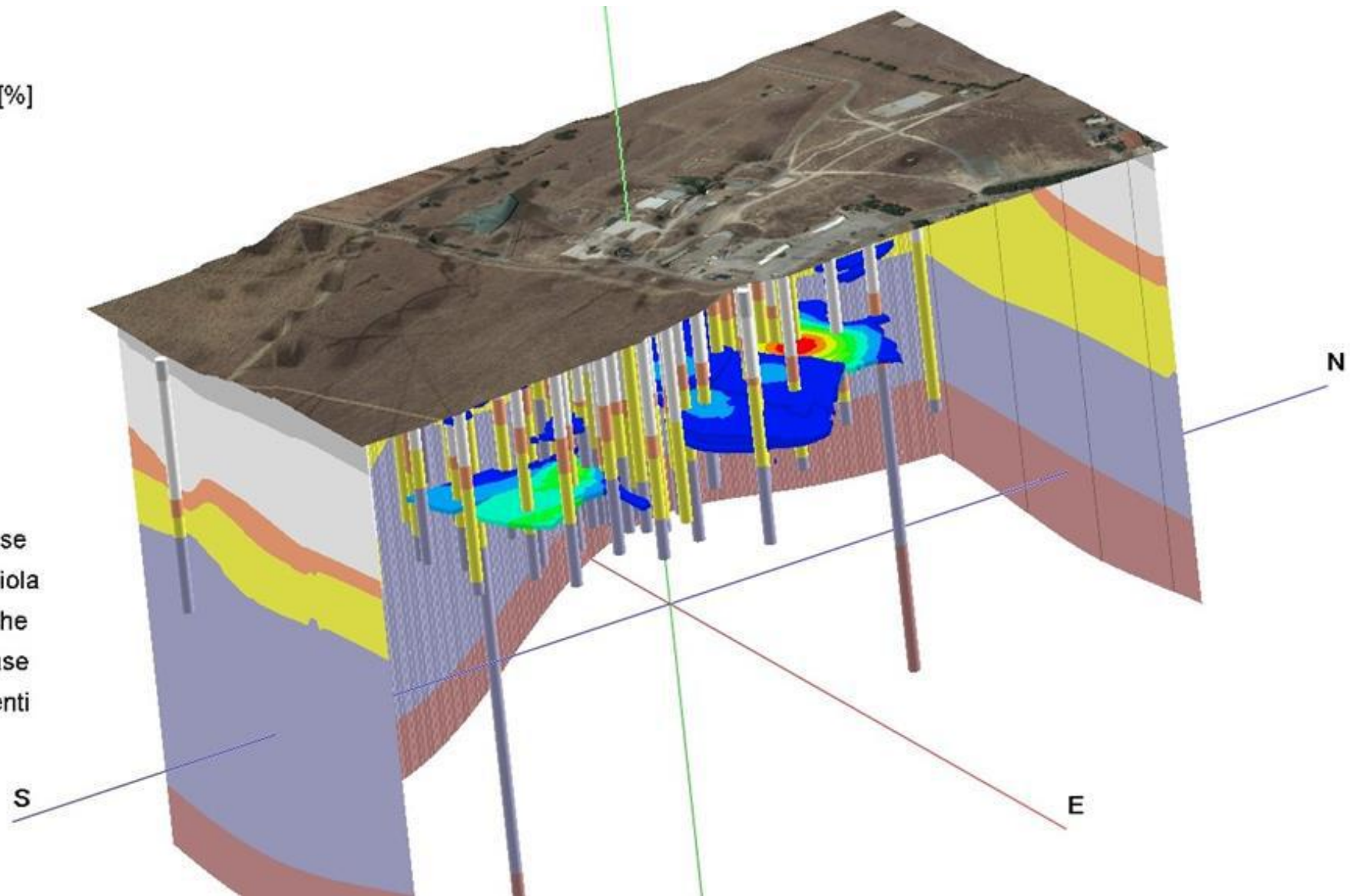




Fluorescence [%]

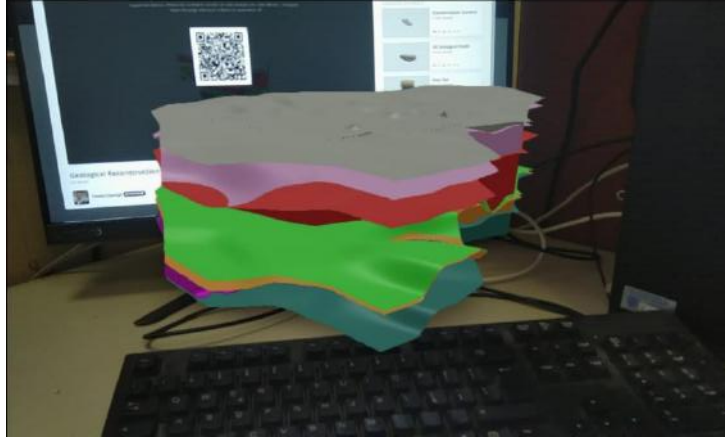


Stratigraphy

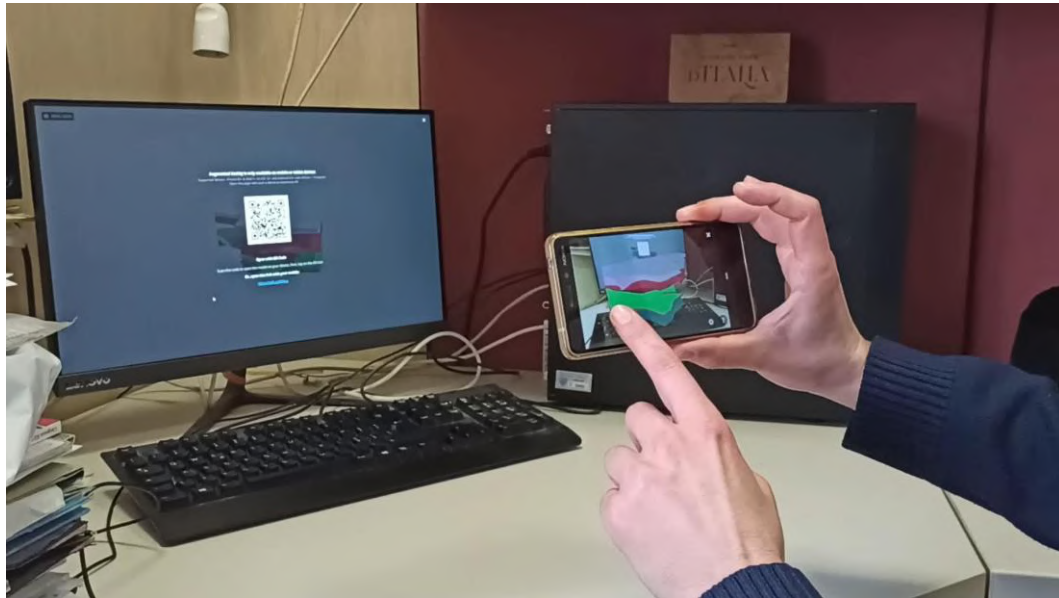


# La realtà virtuale nella rappresentazione dei modelli concettuali

AVR



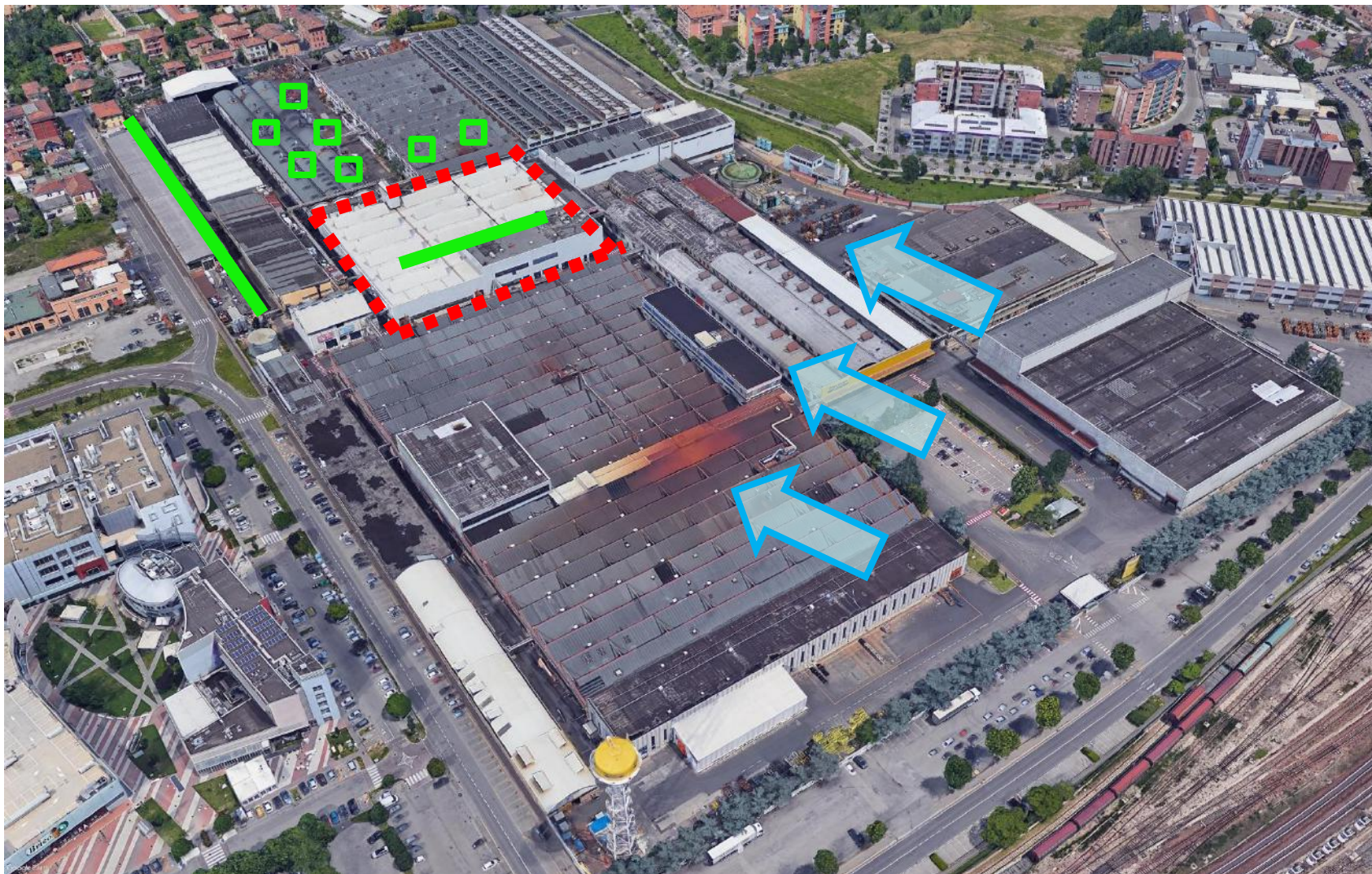
ologrammi



# Approcci «sostenibili» alla bonifica un esempio alla scala piena

- Sito industriale operativo nel Nord Italia storicamente interessato da una forte contaminazione da idrocarburi alifatici clorurati dovute a passate attività di sgrassaggio industriale
- Nella porzione centrale dello stabilimento, un edificio ospitava in passato due lavatrici industriali per lo sgrassaggio delle parti meccaniche prodotte nello stabilimento

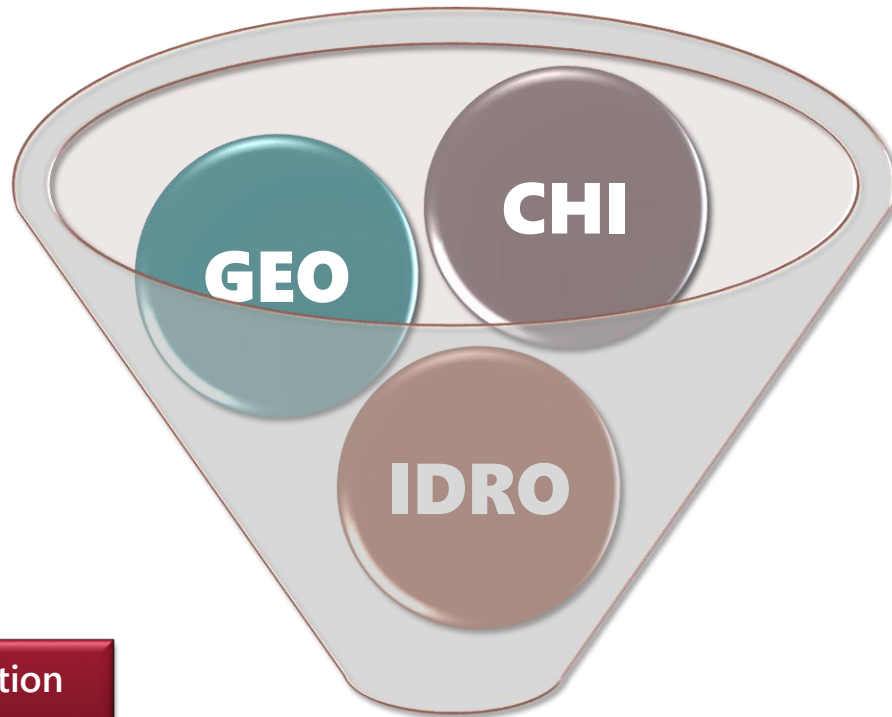




## Intensa attività di messa in sicurezza (35 pozzi)

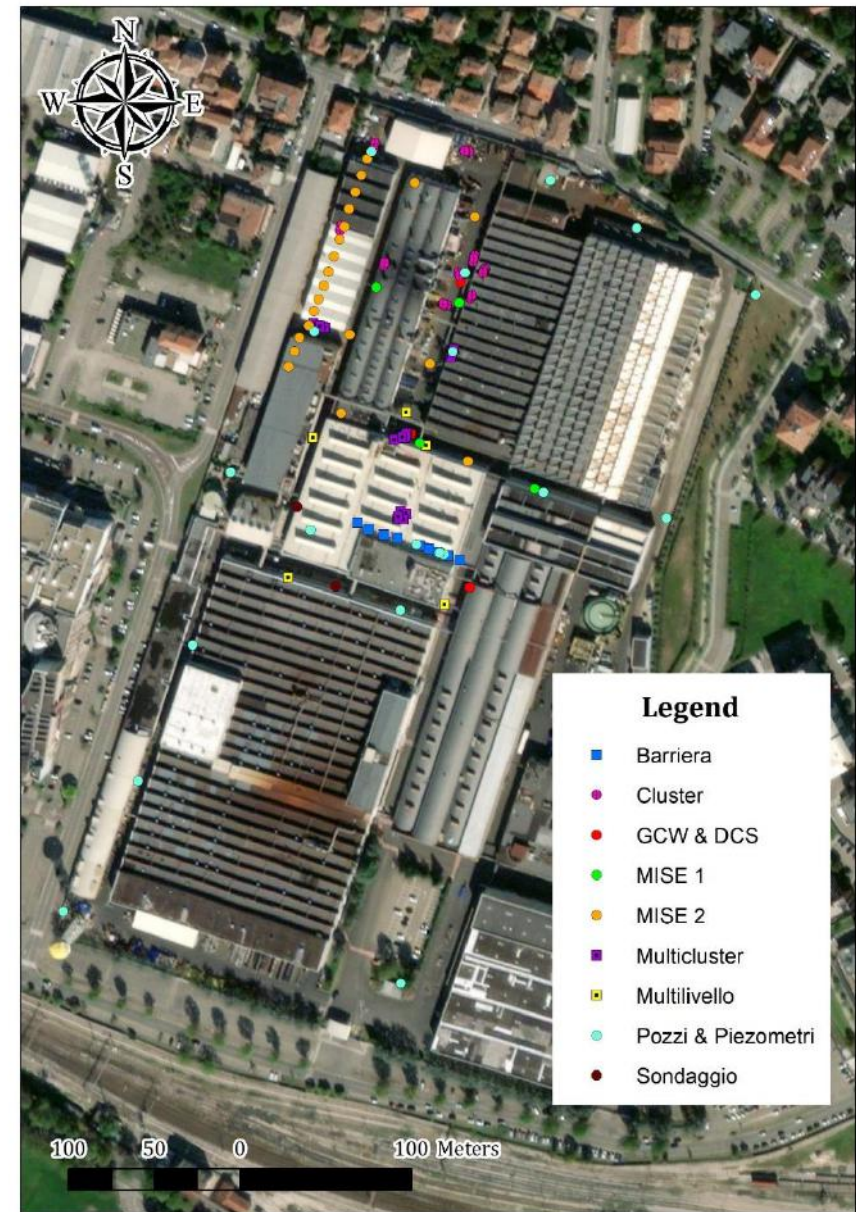
- Barriera idraulica
- Pozzi di emungimento localizzati
- $\approx 70 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$
- Oltre 10 ton di solventi rimossi con il pompaggio
- Concentrazione stabile dei solventi totali disciolti intorno ai  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  (valore di riferimento al confine del sito pari a 1)

# Conceptual Site Model

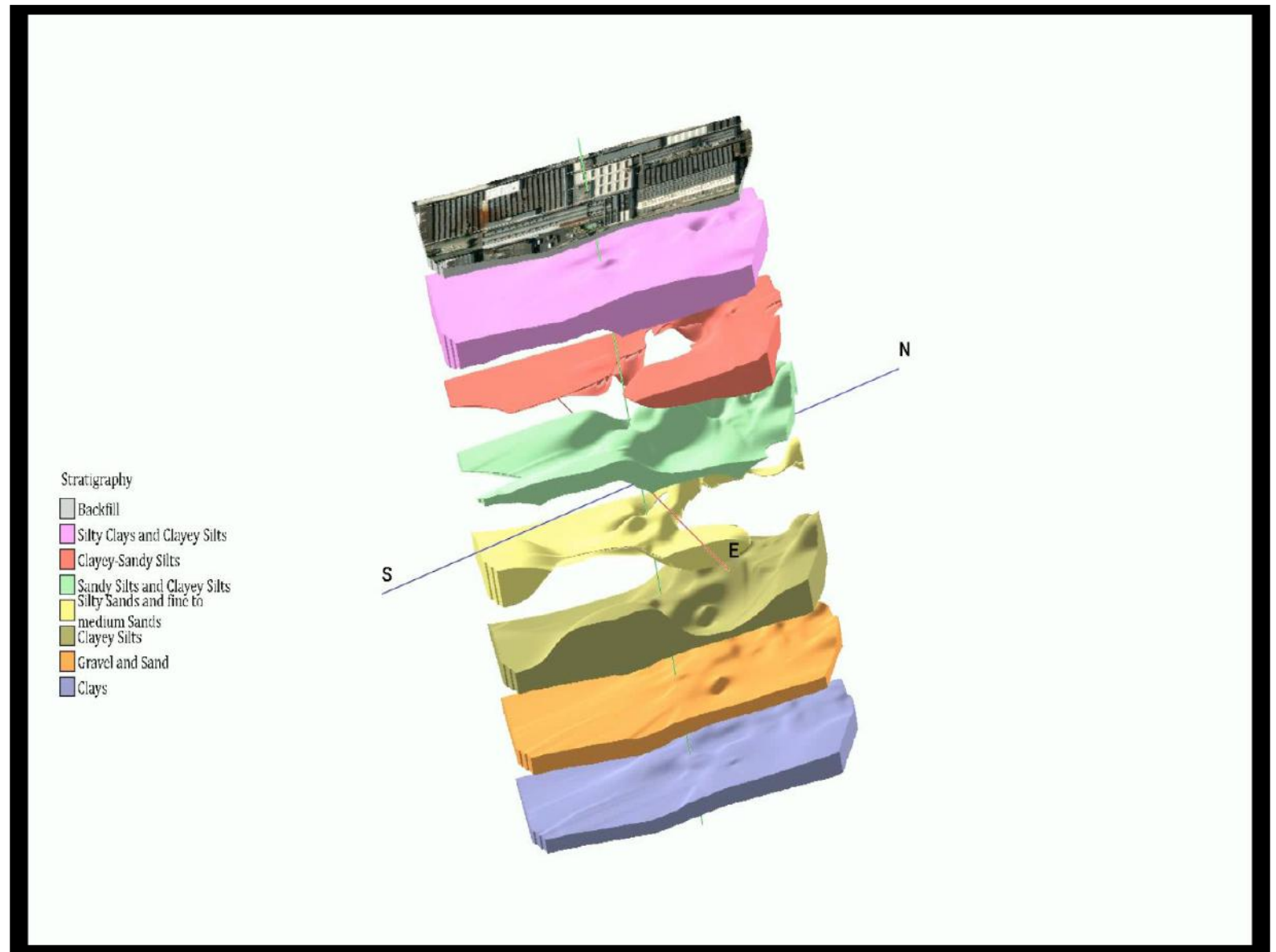


101 investigation points

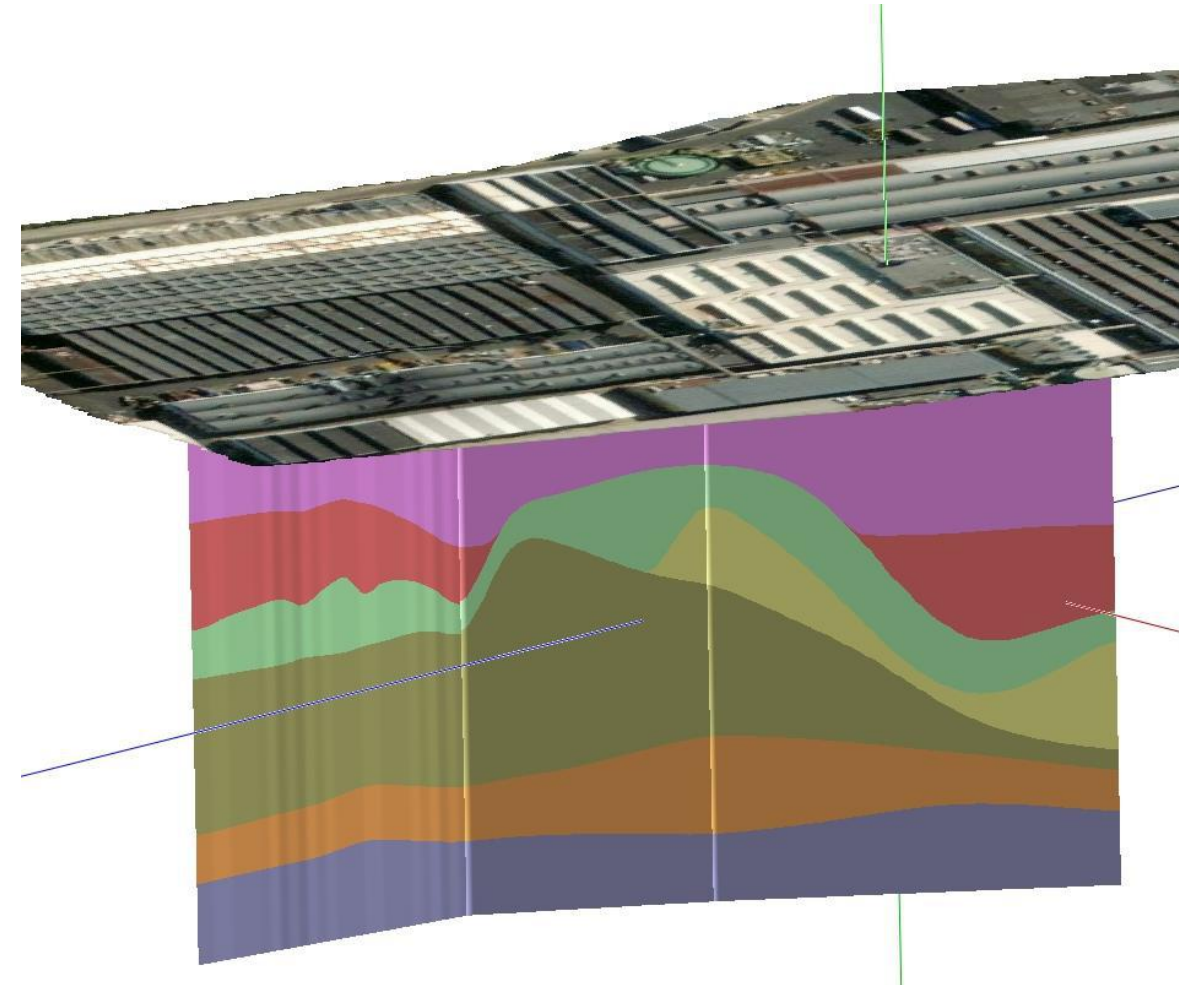
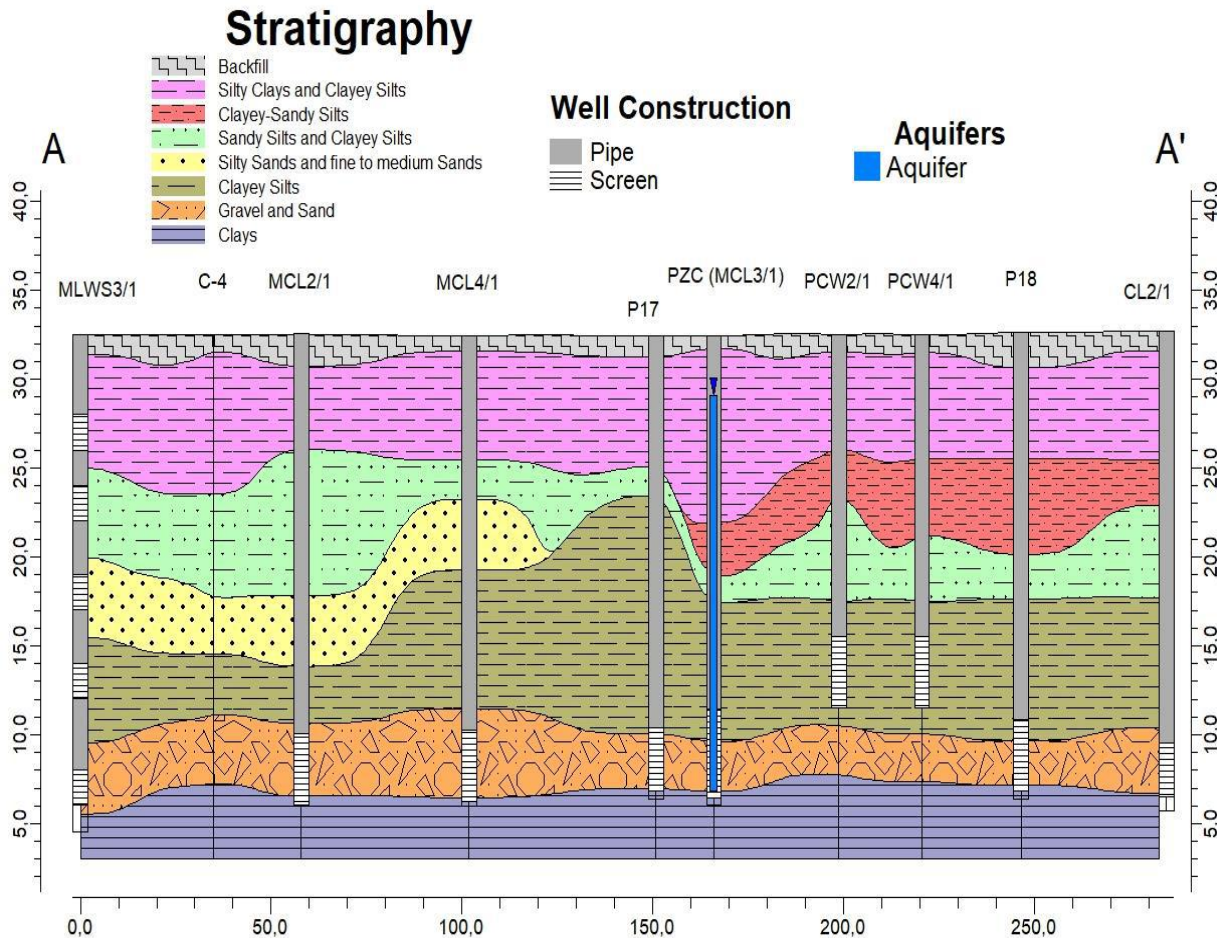
**GEODATABASE "4D"**

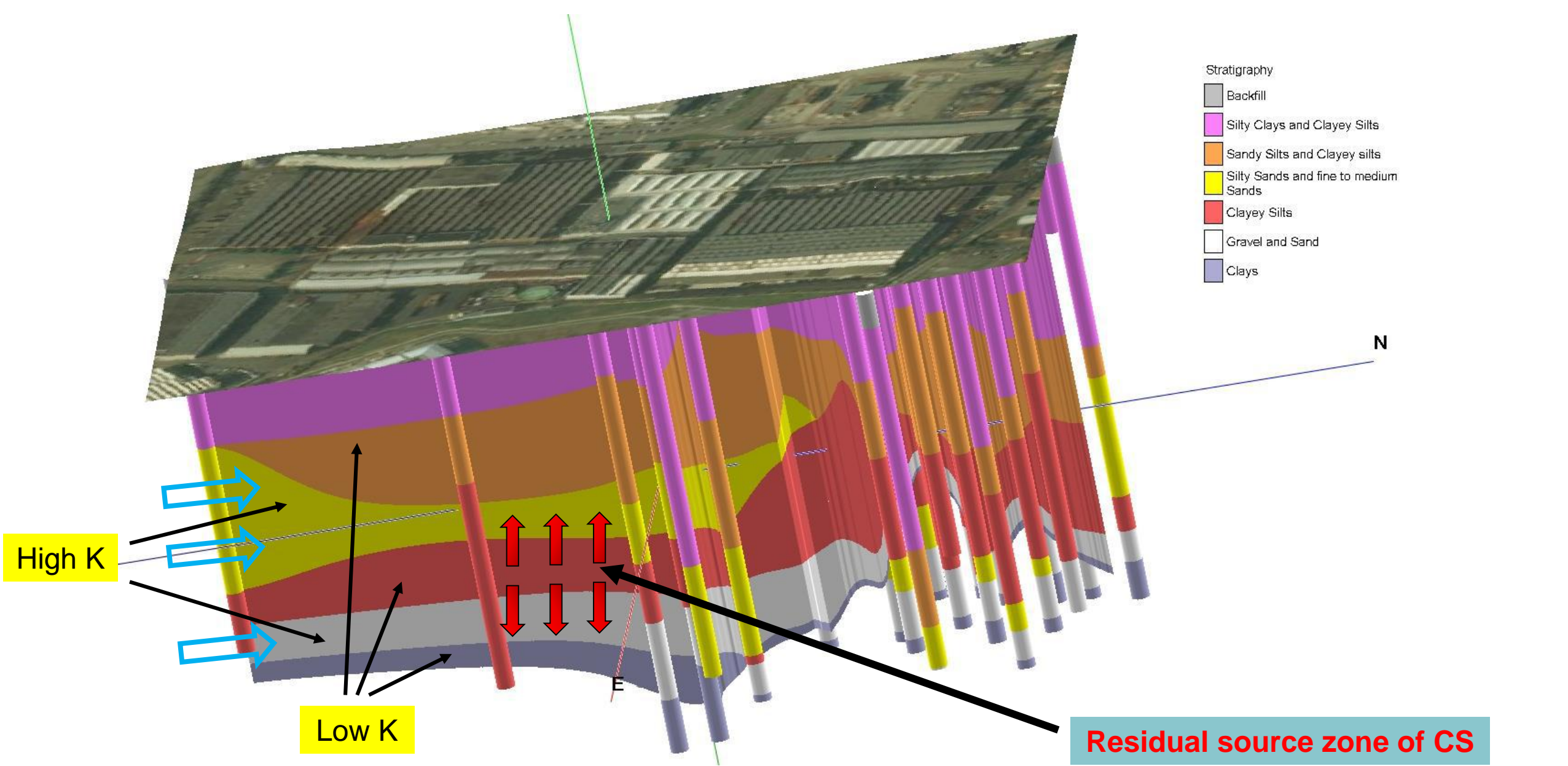


# Geological model (3D)



# Interactive Geological model (2D - 3D)

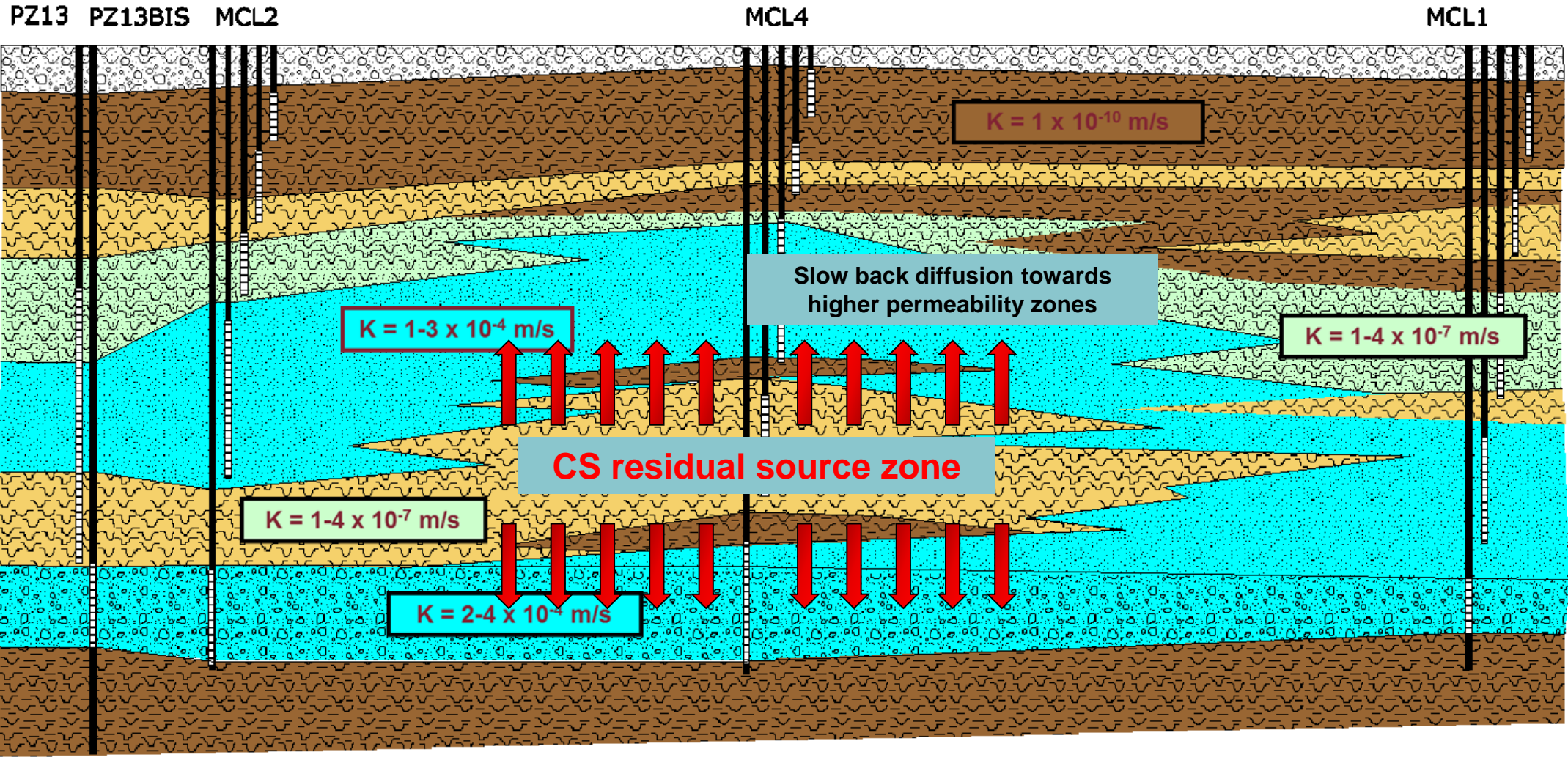




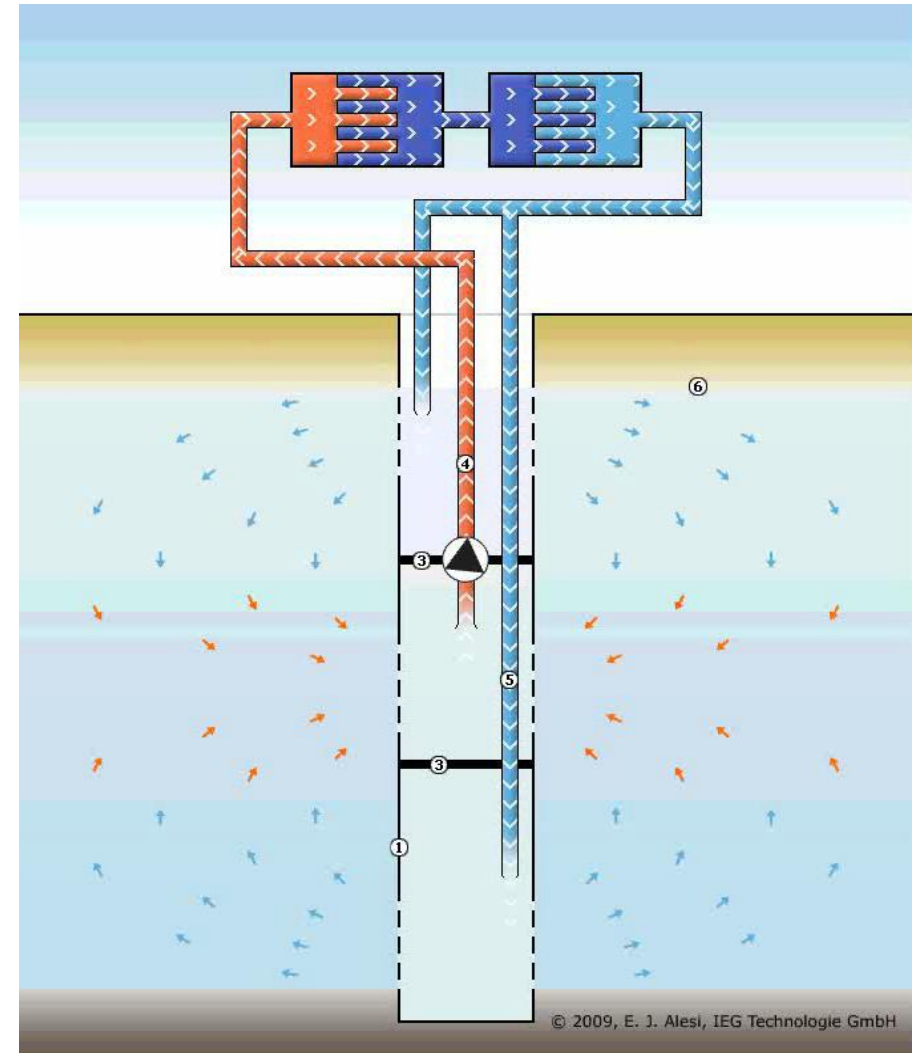
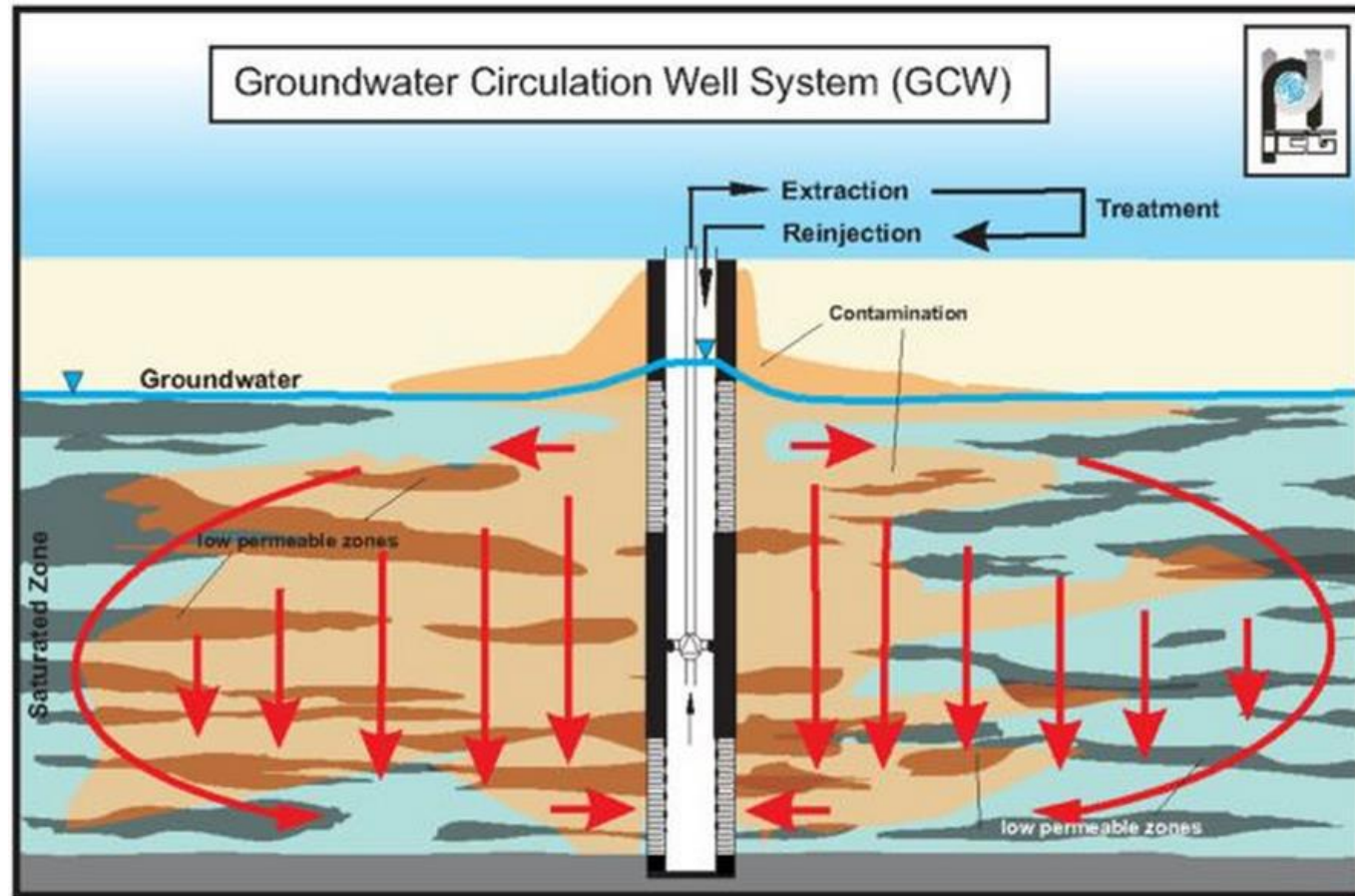


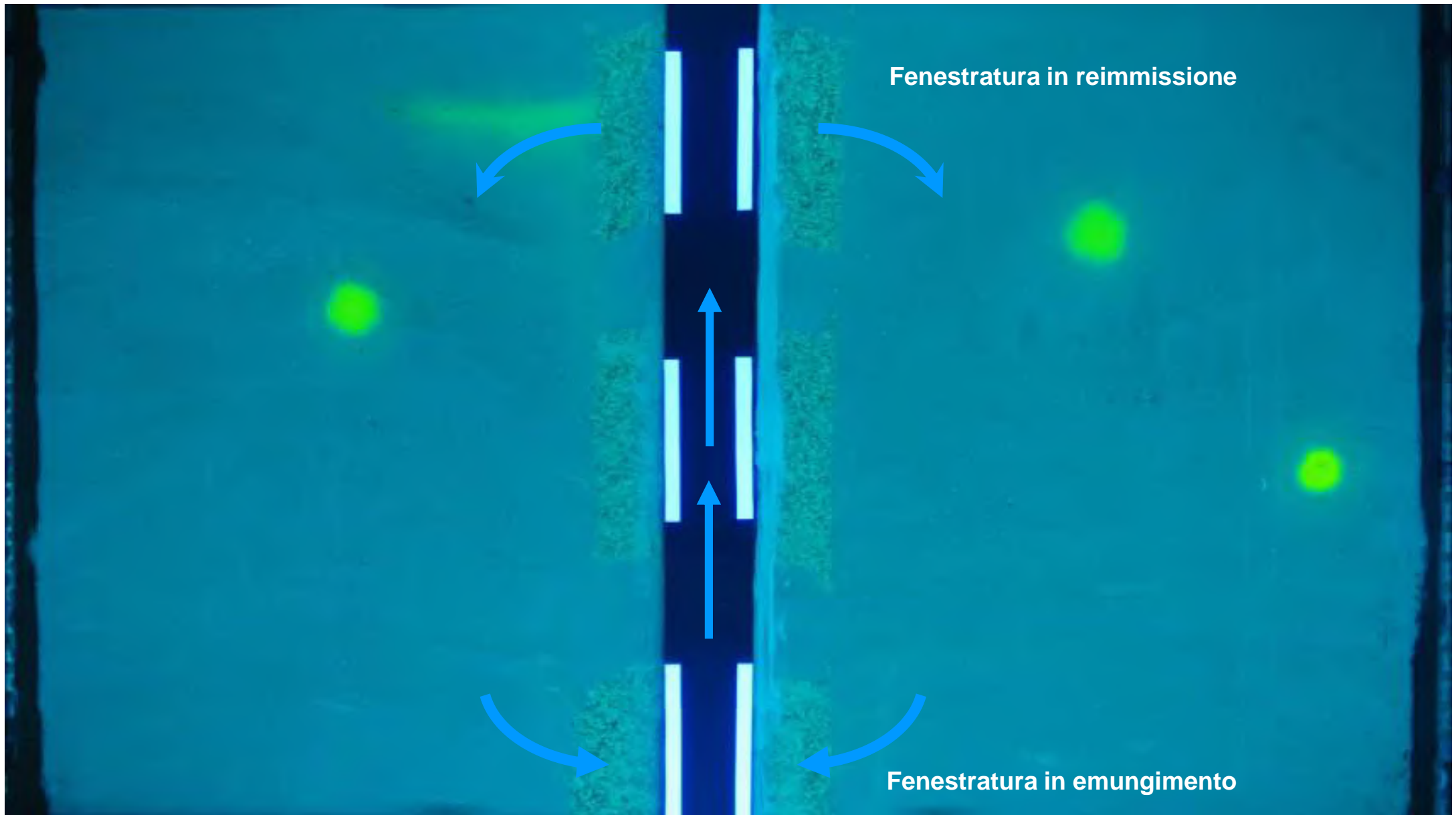
A

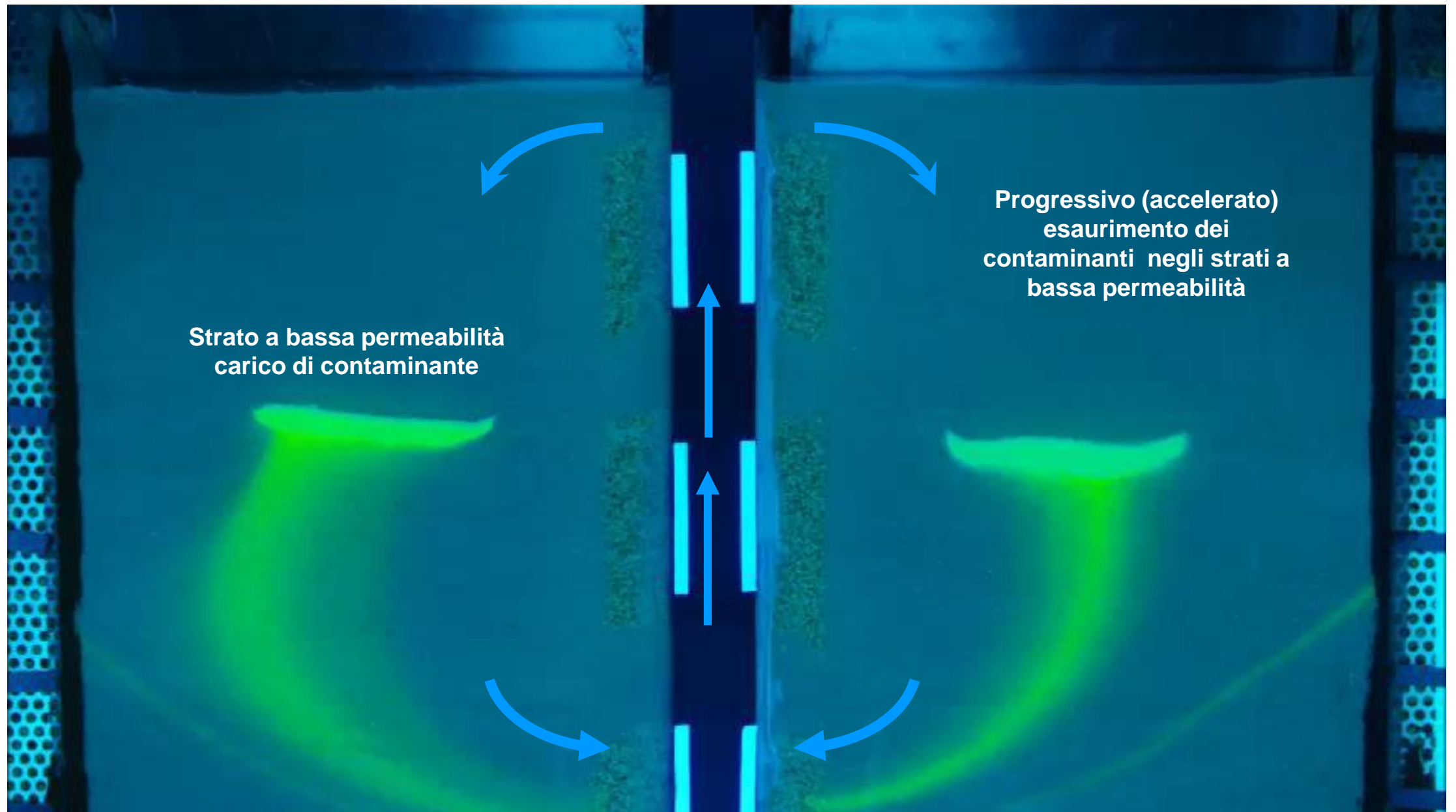
A'



# Groundwater Circulation Wells (GCW) – Pozzi a ricircolazione



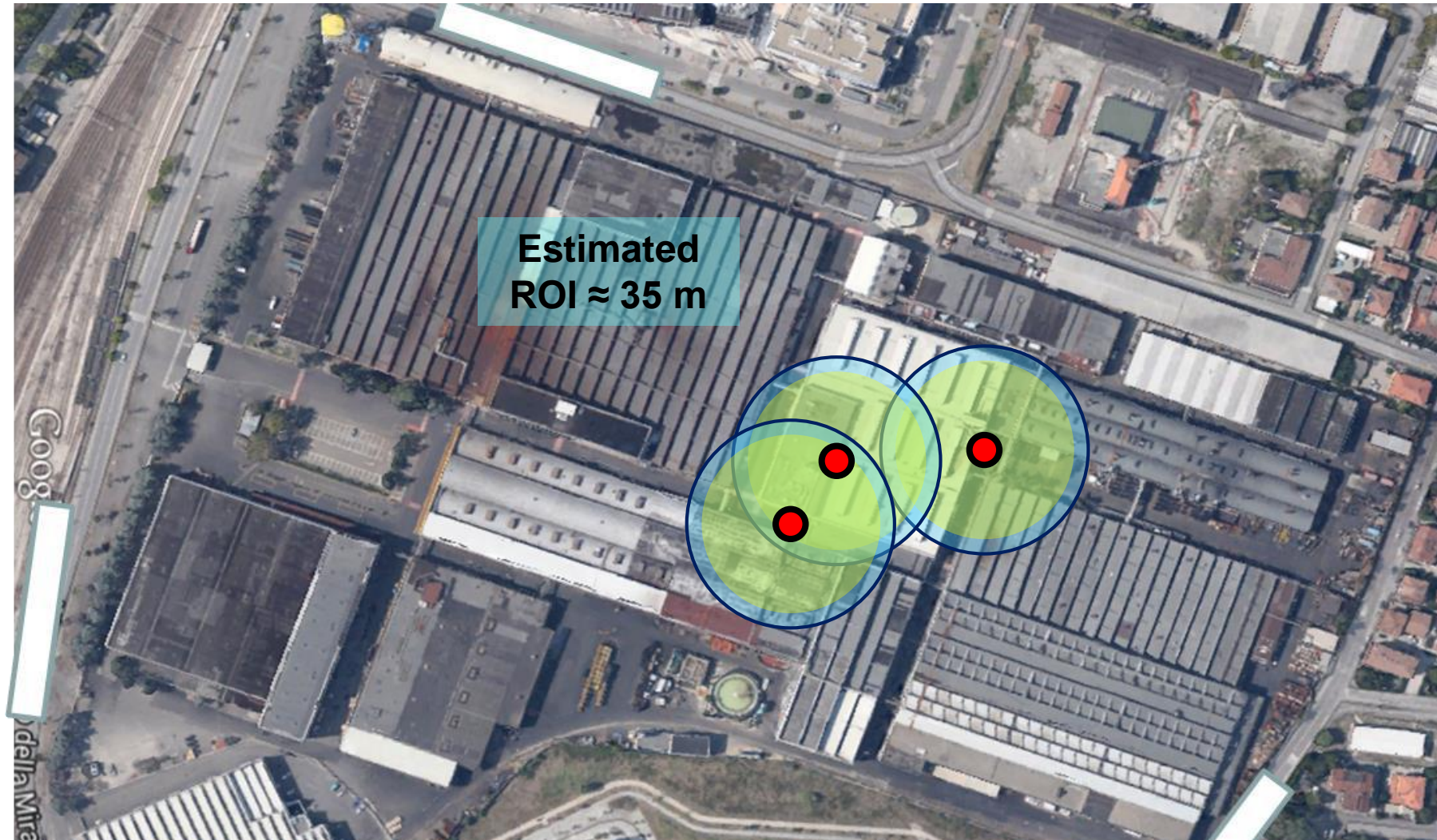




# Progettazione full scale e installazione (August 2019)



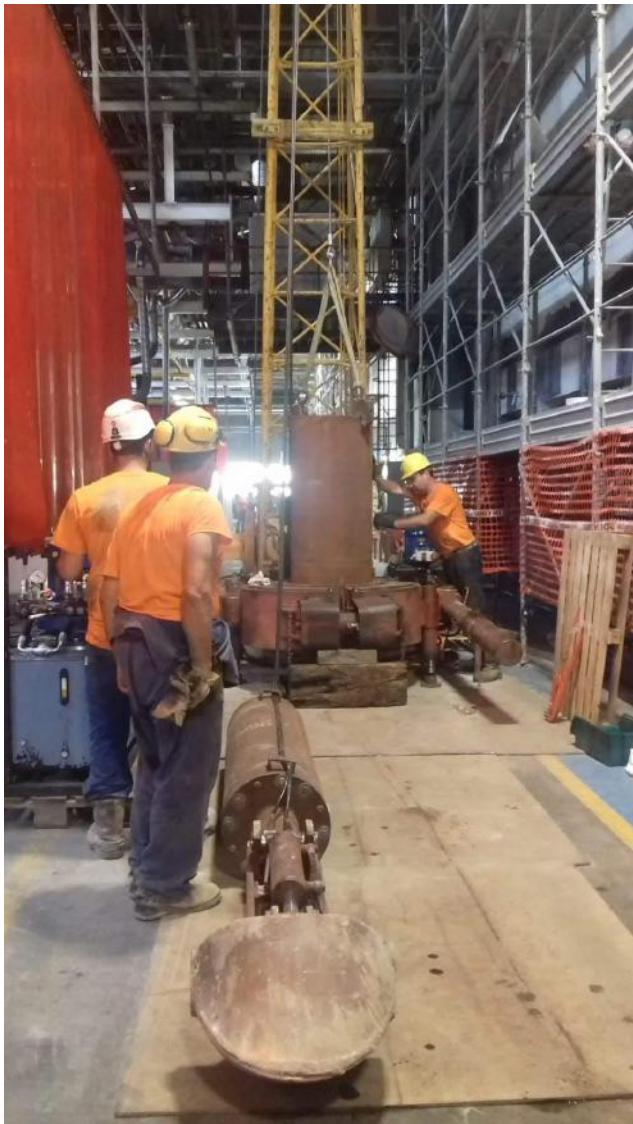
# Progettazione full scale e installazione (August 2019)



# Progettazione e installazione piena scala (2019) – GCW esterno



# Progettazione e installazione piena scala (2019) – GCW interno



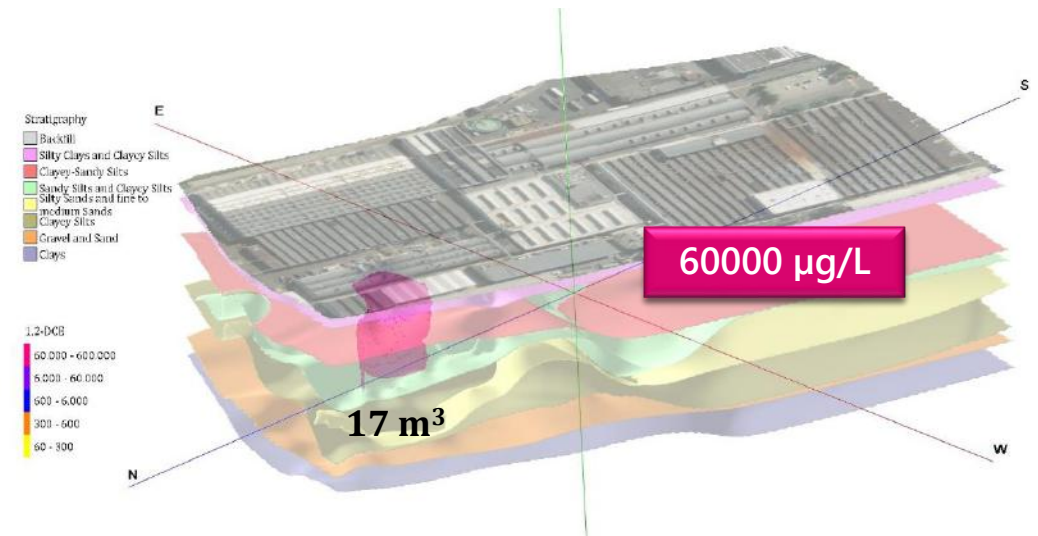
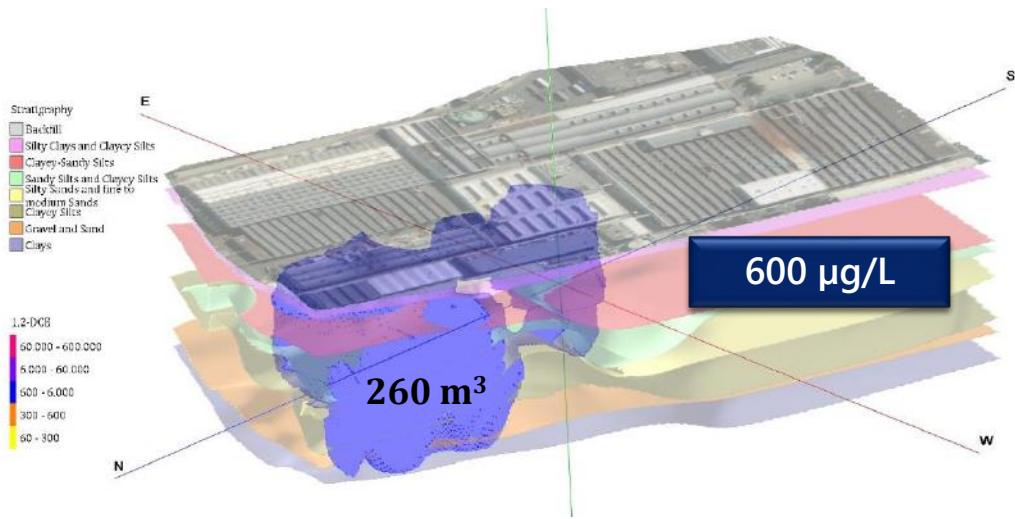
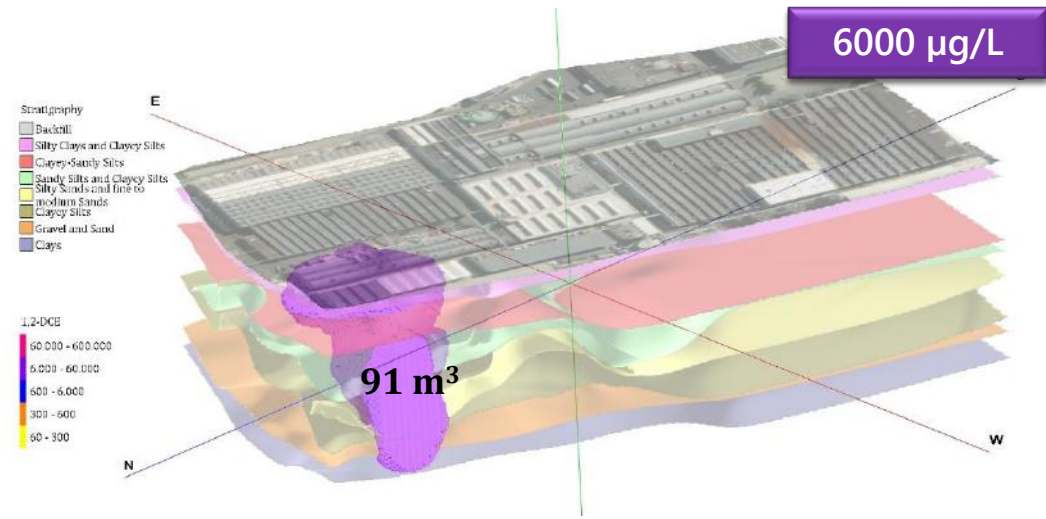


# Piping e installazione unità di trattamento (2019)



# Riduzione del volume di acquifero contaminato (MISO)

1,2-DCE Ago/Ott 2019



# Riduzione del volume di acquifero contaminato (MISO)

1,2-DCE Luglio 2020

