

RIASSUNTO

Introduzione

Le barriere reattive permeabili rappresentano una delle metodologie di bonifica più promettenti per intervenire su acquiferi contaminati. La realizzazione di una barriera deve essere sempre preceduta da accurati studi geologici, idrogeologici e geochimici per il corretto dimensionamento e un'adeguata progettazione. Questa tecnologia consiste nell'intercettare il sistema acquifero attraverso la realizzazione di una trincea (barriera) in cui viene inserito, successivamente, uno specifico materiale reattivo. Il trattamento, di tipo passivo, sfrutta il gradiente naturale della falda che attraversa il mezzo reattivo posto all'interno della barriera stessa. Le reazioni indotte all'interno della barriera possono essere di degradazione o di adsorbimento con conseguente sottrazione dei contaminanti dalla falda; la degradazione può essere completa o dare origine a prodotti intermedi a tossicità diversa dai composti iniziali.

La scelta del mezzo reattivo risulta estremamente importante e per questo è necessario considerarne alcuni parametri fondamentali quali: reattività, permeabilità, stabilità, compatibilità ambientale, disponibilità e costi di realizzazione. I materiali reattivi, attualmente impiegati nelle barriere, sono: ferro zero-valente, complessi bimetallici (Fe-Pd, Fe-Cu), zeoliti, carboni attivi, carbonati di calcio e torba. Tra i mezzi reattivi citati, il ferro metallico granulare è il più utilizzato e diffuso poiché, dopo le prime sperimentazioni, le attività di ricerca hanno permesso di individuare come molti composti, sia organici che inorganici, possono essere rimossi mediante il suo impiego. Non tutti i contaminanti, tuttavia, possono essere efficacemente abbattuti attraverso l'impiego del ferro zero valente a causa anche di particolari condizioni ambientali sito specifiche (es. pH alcalino della falda).

La ricerca svolta in questo dottorato si è posta l'obiettivo di individuare un materiale in grado di sostituire il ferro zero valente in condizioni di scarsa efficienza dello stesso. In particolare, sono stati scelti due contaminanti molto diffusi nelle acque, appartenenti al gruppo dei solventi clorurati, e una condizione di sperimentazione a pH alcalino. I solventi utilizzati sono il tetraclorometano e il diclorometano poiché, sebbene il ferro zero valente sia risultato in parte efficace per l'abbattimento del tetraclorometano, il trattamento di acque contenenti diclorometano ha sempre fornito risultati non soddisfacenti. La difficoltà di degradazione del diclorometano, inoltre, determina un'incompleta degradazione del tetraclorometano che permane nella soluzione. Un'ulteriore condizione di scarsa efficienza del ferro zero valente è il pH alcalino dell'acqua; infatti a pH elevati l'idrossido di ferro precipita compromettendo la funzionalità del mezzo reattivo.

Una valida alternativa all'utilizzo del ferro zero valente può essere rappresentata dall'alluminio poiché, a pH alcalini, la presenza di ioni OH^- facilita la rimozione degli ossidi di alluminio mantenendo in tal modo elevata la capacità degradativa del materiale. Nel caso specifico, è stata effettuata la sperimentazione di un materiale definito Bimetallo Cu/Al. La scelta del bimetallo Cu/Al si basa sull'elevata reattività che alcuni metalli zero valenti presentano a contatto con l'acqua attivando reazioni di ossido riduzione con i contaminanti presenti siano essi organici o inorganici.

Nel composto bimetallico Cu/Al, il metallo zero valente è l'alluminio mentre il rame metallico contrasta la passivazione che l'alluminio subisce a contatto con l'acqua e svolge, inoltre, la funzione di catalizzatore. Lo studio si concentra sulla:

- preparazione e caratterizzazione del materiale reattivo;
- sperimentazione in batch del materiale con acque contaminate da tetraclorometano o diclorometano.

Materiale reattivo Cu/Al

Preparazione del materiale

Le varie tipologie di bimetallo, sperimentate durante la ricerca, sono state realizzate utilizzando una soluzione di solfato di rame 0.27 molare (uso agricolo) puro al 98.3 %, dell'idrossido di sodio solido (reagente di laboratorio) e polveri di alluminio con un grado di purezza pari al 99.5%. Sono state scelte cinque diverse granulometrie: 150 μm , 100 μm , 63 μm , 45 μm e 25 μm al fine di verificare le capacità reattive di ognuna rispetto alle reazioni di degradazione del tetraclorometano e del diclorometano. E' noto che tanto più elevata è la superficie specifica del materiale (ovvero minore è la granulometria) tanto maggiore è la sua reattività e capacità di degradazione; tuttavia l'ottenimento di risultati soddisfacenti a granulometrie più elevate, consente di contenere i costi di preparazione del bimetallo.

La preparazione del materiale si svolge in due fasi:

1. preparazione del gel di rame che si ottiene aggiungendo alla soluzione di solfato di rame una quantità nota di idrossido di sodio;
2. formazione del bimetallo dove la polvere di alluminio viene aggiunta al gel formatosi nella fase precedente.

Nella fase 2 si osserva una reazione fortemente esotermica con temperature che raggiungono circa 95°C. Si ottiene un materiale granulare di colore variabile da grigio a nero.

Al fine della caratterizzazione strutturale tutti i bimetalli prodotti sono stati analizzati in diffrattometria a raggi x mentre solo alcuni, scelti in base ai risultati preliminari dei test, sono stati sottoposti a microscopia elettronica a scansione (SEM).

Caratterizzazione del materiale

Sono stati prodotti tre gruppi di materiali Cu/Al distinti in base sia alla quantità di polvere di alluminio utilizzata in fase di preparazione del materiale sia alla presenza o meno di processi di lavaggio dopo la sua formazione. Per ogni gruppo sono stati prodotti da due a quattro bimetalli, in relazione ai risultati preliminari dei test in batch che hanno fornito indicazioni sulla funzionalità del materiale. In particolare i gruppi sono così formati:

GRUPPO	150 μm	100 μm	63 μm	45 μm	25 μm	lavaggio
I GRUPPO	x	x	x	x		
II GRUPPO	x	x	x	x		
III GRUPPO	x				x	x

I materiali appartenenti al I Gruppo sono stati prodotti con alluminio in leggero eccesso rispetto alla quantità di rame. Terminata la reazione di formazione del bimetallo, si produce una soluzione alcalina ricca di alluminio. Le analisi diffrattometriche mostrano che le quattro tipologie di materiale del I Gruppo, distinte in base alle quattro diverse granulometrie di polvere di alluminio impiegata, sono costituite da idrossido di alluminio e rame ma non è rilevabile la presenza di alluminio metallico.

Il II Gruppo è formato da materiali prodotti utilizzando alluminio in largo eccesso rispetto al rame; si osserva che, durante la reazione esotermica, la soluzione evapora provocando un essiccamento spontaneo del bimetallo. Le analisi diffrattometriche mostrano che i materiali prodotti, oltre ad essere formati da idrossido di alluminio, presentano concentrazioni variabili di alluminio metallico. I materiali del II Gruppo sono caratterizzati, inoltre, da un elevato residuo di idrossido di sodio in fase solida che li ricopre completamente. L'utilizzo diretto del materiale nelle soluzioni di prova, in questo caso, risulta difficoltoso per lo sviluppo di gas, ragionevolmente determinato dall'ambiente fortemente alcalino che provoca la solubilizzazione dell'idrossido di alluminio e la rimozione dello strato passivante con promozione di formazione di idrogeno in fase gassosa. Il gas formato causa infatti fenomeni di strippaggio degli analiti dalla fase liquida e non è possibile determinarne il reale abbattimento da parte del bimetallo.

Sono state effettuate, su questo gruppo, alcune analisi in SEM del materiale prodotto partendo dalla granulometria a 45 μm ma, nonostante accurate osservazioni e numerose microanalisi, non è stata possibile accertare la presenza di rame all'interno del materiale in quanto lo spesso strato di idrossido di sodio che ricopre la superficie ne impedisce molto probabilmente la rilevazione. Anche le indagini al SEM indicano la presenza di ossigeno, alluminio e sodio in linea con i dati ottenuti dalle diffrattometrie.

La preparazione del III Gruppo è stata effettuata con le stesse metodologie utilizzate per il II Gruppo, avendo cura però di sottoporre i materiali, dopo formazione, a lavaggi con acqua demineralizzata per la rimozione dell'eccesso di soda e stabilizzare il pH a valori compresi tra 8 e 8.5. In questo modo si è evitato lo sviluppo di gas e la conduzione dei test è risultata praticabile. Un'interessante osservazione è derivata dal confronto delle analisi effettuate in diffrattometria con quelle svolte al SEM sul campione preparato con polvere di alluminio a 25 μm ; i risultati ottenuti dalla diffrattometria sono confermati, in questo caso, dalle microanalisi: si riesce infatti a rilevare la presenza di tre fasi cristalline costituite da alluminio metallico, rame metallico e idrossido di alluminio. Al SEM è stata osservata la struttura del bimetallo in cui si notano degli agglomerati diffusi di idrossido di alluminio e alluminio metallico su cui si depositano particelle di rame del diametro di circa 20-25 μm .

Sperimentazione

Strumentazione

Le analisi chimiche sono state effettuate con un Purge and Trap OI Analytical Eclipse 4660 interfacciato a Gascromatografo PE-Autosystem ad alta risoluzione, accoppiato con spettrometro di massa PE-Turbomass. Allo scopo di eliminare le interferenze dovute a sovrapposizione di picchi cromatografici, aumentare la sensibilità strumentale e verificare l'eventuale presenza di molecole formatesi dalla riduzione del diclorometano/tetraclorocarbonio, le prove analitiche sono state eseguite sia in modalità SIM (single ion monitoring) che in modalità TIC (total ion chromatogram). La modalità SIM permette di monitorare singoli frammenti di massa caratteristici del composto d'interesse allo scopo di eliminare le possibili interferenze dovute ad altri composti quali aria, acqua, etc. mentre la modalità TIC scansiona un intervallo di masse pre-impostato rivelando, se presenti, nuove molecole. In tali modalità di esecuzione è stata valutata un'incertezza di misura inferiore al 10%.

Il diffrattometro usato per l'analisi dei bimetalli è un diffrattometro (SIEMENS) per polveri con goniometro stoe D500, 40 KV e 20 mA.

Batch test

Tutte le prove sperimentali sono state realizzate nelle stesse modalità, al fine di limitare quanto più possibile le variabili esterne e di poter valutare i risultati ottenuti solamente in relazione al tipo di bimetallo utilizzato.

I test sono stati effettuati impiegando contenitori in vetro tipo vials da 40 ml in cui è stato aggiunto il bimetallo in concentrazione pari a 25 g/l e soluzioni standard di tetraclorometano e diclorometano a concentrazioni variabili tra 5 e 50 ppm in acqua demineralizzata. I vials sono stati mantenuti in agitazione mediante agitatore oscillante a 550 giri/minuto. Ogni sperimentazione ha previsto l'analisi di due bianchi definiti "Bianco T₀" e "Bianco T_i". Il primo bianco è sempre stato analizzato prima dell'inizio dei test per verificare che le soluzioni standard, conservate in ambiente termostato a 4°C e utilizzate entro 1 mese dalla loro preparazione, non avessero subito una spontanea degradazione. Il secondo bianco è stato sottoposto alle medesime fasi di agitazione e filtrazione del campione trattato con il bimetallo allo scopo di verificare che eventuali perdite di contaminante non fossero dovute agli step di sperimentazione. Prima dell'analisi tutte le soluzioni sono state sottoposte a filtrazione con filtri da siringa di dimensioni opportune. I tempi di contatto tra acque contaminate e bimetallo sono stati compresi tra 1h e 72h in base al solvente utilizzato e in base alla granulometria di partenza della polvere di alluminio.

Durante i batch test non sono state osservate differenze di concentrazione dell'analita tra i campioni con e senza spazio di testa nei vial, nonostante si fossero supposte possibili perdite in fase gassosa.

Le prove condotte con i materiali appartenenti al I Gruppo hanno previsto tempi di contatto di 1h, 3h, 6h, 24h e 72h e l'utilizzo solo del diclorometano, poiché, non avendo rilevato significative degradazioni, si è ritenuto opportuno non proseguire i test con il tetraclorometano. L'esigua presenza di alluminio metallico (non determinabile, per altro, dalle analisi diffrattometriche) non consente infatti la quantificazione di rese di rimozione del contaminante significative sotto il profilo numerico (le differenze di concentrazione misurate si collocano nell'intervallo di incertezza della misura).

I primi esperimenti con i materiali del II Gruppo sono stati condotti utilizzando quelli prodotti con granulometria di Al pari a 45 μm con soluzioni contaminate da diclorometano (la scelta della granulometria è derivata dalla considerazione che elevate superfici specifiche possono determinare una maggiore attività degradativa).

Come già riportato, durante i batch test si è osservato in tutti i vials un rigonfiamento del setto a causa dello sviluppo di gas. Le analisi condotte dopo un tempo di contatto di 24 h hanno mostrato una parziale rimozione del diclorometano; tuttavia, per tempi di contatto inferiori, non sono state rilevate diminuzioni di concentrazione dell'analita significative e relazionabili all'attività del bimetallo.

Una seconda serie di esperimenti, utilizzando tutti i quattro materiali a diversa granulometria di alluminio, è stata realizzata con un tempo di contatto pari a 48 h. Sono stati ottenuti, in questi casi, percentuali di rimozioni che variano dal 20%, relative al bimetallo con Al a 150 μm , al 55% del bimetallo con Al a 45 μm . Tali risultati non hanno trovato conferma nelle ulteriori prove condotte nelle stesse condizioni per le difficoltà relative all'elevata produzione di gas che non ha permesso di escludere perdite di analita per strappaggio.

E' risultato pertanto necessario realizzare tutti i test di rimozione con materiali sottoposti a lavaggio post-formazione per la rimozione dell'eccesso di soda.

Dei materiali del III Gruppo, tutti sottoposti a lavaggio finale per la rimozione dell'eccesso di soda, è stato testato quello ottenuto da polvere di alluminio di granulometria pari a 25 μm . I risultati ottenuti hanno indicato una notevole efficienza del materiale nella rimozione del contaminante.

Tutti i batch test con tetraclorometano e diclorometano sono stati condotti a temperatura ambiente. Alcuni campioni di soluzione contenente i due analiti sono stati posti in vial in presenza e in assenza di spazio di testa, allo scopo di verificare se eventuali diminuzioni di concentrazione nella fase liquida potessero essere determinate da fenomeni di evaporazione.

Tetraclorometano

I test condotti con materiale del II Gruppo prodotto con Al di granulometria superiore a 25 μm su vial senza spazio di testa non mostrano percentuali di abbattimento significative sino a tempi di contatto di 48 h. Con il materiale più fine del III Gruppo (Al 25 μm), invece, si ottiene una rimozione del contaminante variabile tra il 90% e il 95%, per tempi di contatto massimi pari a 24 h e con concentrazioni del solvente molto elevate (20 e 50 ppm).

A seguito di numerosi test è stato possibile definire l'andamento delle percentuali di rimozione nell'arco delle 24h. Si è osservato che l'abbattimento più consistente avviene nelle prime 4 h per poi arrivare ad un massimo e stabilizzarsi entro le 8h di contatto. Il valore di pH è stato misurato ad ogni step prelievo per l'analisi gascromatografica e non sono state rilevate significative modificazioni. Le reazioni di degradazione condotte con il bimetallo Cu/Al non alterano pertanto il pH della soluzione.

Infine, grazie all'analisi gascromatografica si è potuto rilevare la formazione di cloroformio e diclorometano, ad indicazione dell'avvenuta degradazione del tetraclorometano.

Diclorometano

I risultati della sperimentazione non consentono di trarre conclusioni definitive in merito all'efficienza di rimozione del diclorometano in quanto, in alcuni casi, le variazioni di concentrazione misurate sono prossime all'incertezza analitica. Si è misurata, infatti, una differenza in termini di risposta gascromatografica anche su campioni identici. Si osserva, tuttavia, una maggiore efficienza di rimozione con l'utilizzo di bimetallo prodotto da polvere di Al di granulometria $< 45 \mu\text{m}$ e con tempi di contatto pari a 48h (II Gruppo). L'analisi dei gas dello spazio nei vials evidenziano una minima presenza di diclorometano, che non compensa la diminuzione di concentrazione misurata nella fase liquida.

Conclusioni

La tesi di dottorato si è posta l'obiettivo di individuare un materiale in grado di sostituire il ferro zero valente in condizioni di pH alcalino del mezzo per la rimozione di alcuni composti alogenati per i quali è stata dimostrata la sua inefficacia (a pH alcalini la formazione di precipitati di Fe idrossido inibisce infatti le sue capacità di degradazione).

La ricerca è stata condotta con la produzione, la caratterizzazione e la sperimentazione del bimetallo Cu/Al, che può considerarsi un valido sostituto del ferro zero valente per la degradazione di contaminati quali il tetraclorometano e il diclorometano in condizioni di pH alcalini.

La produzione e la caratterizzazione del bimetallo hanno dimostrato che:

- la funzionalità del bimetallo dipende sia dalla quantità di alluminio utilizzata durante la fase di produzione del materiale sia dalla granulometria della polvere di alluminio impiegata. Sono stati, per questo, prodotti tre gruppi di materiale (I Gruppo, II Gruppo e III Gruppo), distinti in base sia alla quantità di polvere di alluminio sia alla conduzione di fasi di lavaggio dopo la formazione del materiale;
- nei materiali del I Gruppo l'alluminio, presente in fase preparativa solo in leggero eccesso rispetto al rame, non risulta in grado di produrre significative rese di degradazione dei contaminanti (l'azione ossidante del rame sull'alluminio metallico ne provoca la quasi totale

scomparsa rendendo inefficace il bimetallo. In diffrattometria, infatti, la fase alluminio metallico non viene rilevata);

- le analisi diffrattometriche del II Gruppo, preparato con alluminio in eccesso, evidenziano la presenza dell'alluminio metallico e dell'idrossido di alluminio ma la presenza di rame metallico non è rilevabile. Dalle analisi in SEM il materiale si presenta come un agglomerato poroso composto da alluminio e idrossido di alluminio ricoperto da uno strato di idrossido di sodio che probabilmente maschera il rame metallico prodotto dalla reazione redox con l'alluminio;
- i materiali del II Gruppo, prodotti con alluminio in eccesso, a contatto con le soluzioni acquose di prova sviluppano un'elevata quantità di gas che rende difficoltosa la realizzazione dei batch test. Inoltre, le soluzioni sono caratterizzate da pH molto alcalini per l'idrossido di sodio in eccesso impiegato nella preparativa. In tali condizioni di pH l'idrossido di alluminio non è stabile e si trasforma in alluminato solubile;
- i bimetalli del III Gruppo sono stati prodotti mediante la stessa preparativa dei materiali del II Gruppo ma a differenza di questi sono stati sottoposti a processi di lavaggio con acqua demineralizzata per eliminare l'idrossido di sodio in eccesso e stabilizzare il pH a valori compresi tra 8 e 8.5.
- i materiali del III Gruppo, in base ai dati diffrattometrici e del SEM, sono caratterizzati da un agglomerato poroso composto da idrossido di alluminio e alluminio metallico su cui si depositano particelle di rame.

La sperimentazione, condotta attraverso batch test, ha evidenziato che:

- i materiali del II Gruppo, prodotti con alluminio in eccesso, indicano una capacità di degradazione del diclorometano variabile dal 20% al 55%; i valori di pH raggiunti, per effetto del sodio idrato utilizzato nella preparazione, determinano tuttavia una produzione di gas che compromette la possibilità di determinazione analitica e la riproducibilità dei dati. Si osserva, comunque, che la capacità degradativa del materiale aumenta al diminuire della granulometria della polvere di alluminio impiegata;
- i migliori risultati, in relazione alla capacità di abbattimento del contaminante, sono stati ottenuti con il materiale preparato a partire da Al 25 μm e con rimozione dell'eccesso di soda mediante lavaggio (metodo di preparazione del III Gruppo).
- le sperimentazioni condotte con il bimetallo preparato a partire da Al 25 μm su soluzioni di tetraclorometano a concentrazioni di 20 e 50 ppm mostrano una resa di abbattimento pari al 90-95%. Il tempo di contatto necessario a raggiungere tali percentuali di degradazione è di 8 h ma l'abbattimento maggiore avviene entro le prime quattro ore.
- Le analisi gascromatografiche condotte sulle soluzioni dei batch test con tetraclorometano rilevano la presenza di prodotti di degradazione quali il triclorometano e il diclorometano, ad indicare l'avvenuta degradazione del tetraclorometano.

Ulteriori studi potrebbero essere interessanti per perfezionare i metodi d'indagine e l'assetto sperimentale, verificare la ripetibilità dei dati ed approfondire gli aspetti legati alla degradazione del diclorometano.

Il Bimetallo Cu/Al potrebbe essere un valido sostituto del ferro zero valente nelle barriere reattive permeabili poiché presenta alcuni vantaggi quali la semplicità dei processi di produzione, i bassi costi oltre all'elevata capacità di degradazione rispetto ad alcuni tra i più problematici e persistenti contaminanti delle falde. Il bimetallo Cu/Al è un materiale innovativo e molto promettente considerando, inoltre, i rapidi tempi di reazione con i contaminati presenti nelle acque sottoposte a trattamento.