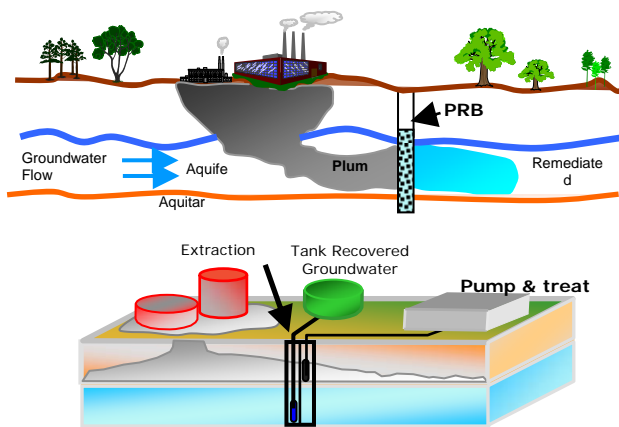


PROCESSO EN-Z-LITE

Il risanamento delle acque di falda è di solito effettuato tramite tecnologia *pump&treat*. L'acqua viene dapprima estratta dalla falda (*pump*), quindi depurata *on site* in un impianto appositamente realizzato sul posto (*treat*).

Un'innovazione è rappresentata dal trattamento mediante **Barriera Permeabile Reattiva - PRB**, in cui è eliminata la prima fase del *pump&treat*: dove le condizioni permettano di allestire il sistema di trattamento direttamente nel sottosuolo, l'acqua contaminata non deve essere pompata per raggiungere la superficie, ma è trasportata al trattamento *in situ* dal flusso naturale della falda. La superficie del sito resta così disponibile per l'uso desiderato. Questa è ancora considerata una tecnologia emergente che ad oggi annovera poco più di un centinaio di realizzazioni *full scale*, in gran parte negli USA e circa una dozzina in Europa.



Rappresentazione schematica del trattamento dell'acqua di falda in Barriera Permeabile Reattiva (in alto) e pump&treat (in basso)

Sia nel trattamento *on site* sia in quello *in situ*, l'elemento critico è costituito dalle prestazioni del **materiale reattivo** adoperato. Il *pump&treat* è normalmente basato sull'uso del **Carbone Attivo Granulare - GAC**, che ha un ampio spettro d'azione, ma sistemi più innovativi utilizzano resine a scambio ionico con supporti polimerici o adsorbenti specifici.

Le PRB sono realizzate con diversi materiali (metalli, principalmente ferro, materiali assorbenti quali GAC e zeoliti naturali) e possono essere classificate essenzialmente in base alla reazione con cui è eliminato il contaminante, cioè di adsorbimento o di trasformazione chimica.

Il più rappresentativo dei materiali adsorbenti, utilizzato anche in PRB, è il GAC, efficace soprattutto per i composti organici apolari. Il suo limite maggiore risiede nella scarsa specificità che, se permette la rimozione di contaminanti diversi, determina però interferenze da parte di componenti comunemente presenti nelle acque di falda, quali acidi umici e ioni inorganici. Questo inconveniente è alla base della sua rapida saturazione e difficile rigenerazione, e ne costituisce la limitazione più consistente.

I processi chimici adottati in PRB sono basati sulla trasformazione dei contaminanti in composti meno nocivi ed in genere non richiedono la rigenerazione del materiale reattivo, a meno di perdita di reattività per processi di passivazione o di ostruzione dei siti attivi. La trasformazione all'interno della barriera reattiva è comunemente una reazione redox in cui il contaminante è ridotto o ossidato; il mezzo reattivo può fornire elettroni per la riduzione, come nel caso del ferro metallico. I limiti delle PRB a base di metalli zerovalenti riguardano il campo d'impiego, attualmente circoscritto a composti chimicamente riducibili, quali alcuni metalli pesanti (per esempio Cr^{VI}) e molti clorurati

alifatici, ed il mantenimento dell'efficacia nel tempo, per impieghi che possono durare anche decenni, concretamente condizionata dalle reazioni geochimiche della falda.

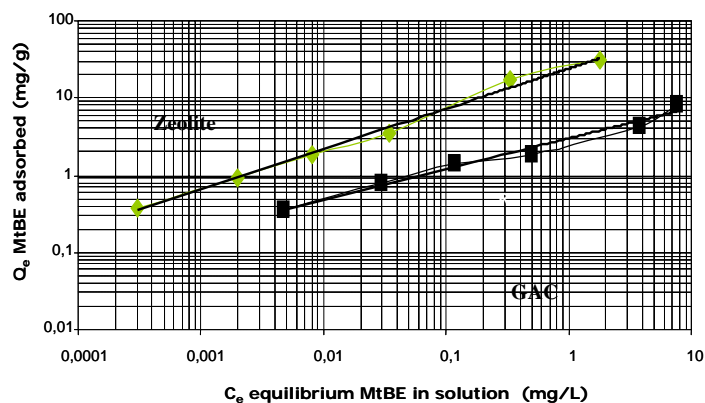
Il **processo En-Z-Lite** consente di superare i punti di debolezza dei materiali solitamente adottati per il trattamento delle acque di falda, sia in *pump&treat* sia in PRB. Le zeoliti sintetiche idrofobiche costituiscono un sistema reattivo particolarmente efficace e di ampio spettro di azione in grado di fornire adeguata risposta all'esigenza di decontaminare le falde inquinate da miscele complesse di composti organici, come quelli derivanti da attività petrolifere e petrolchimiche.

La peculiarità delle zeoliti è costituita dalle loro proprietà chimico-fisiche, che possono essere modulate in modo da selezionare la struttura che abbia *shape selectivity* e polarità ottimali. In questo modo, solo le molecole le cui dimensioni e polarità sono compatibili con le caratteristiche della zeolite possono penetrare la struttura nanoporosa ed essere alloggiati stabilmente nei canali. Le varie molecole disciolte nell'acqua di falda vengono così discriminate sulla base delle dimensioni e della polarità. A tutti gli effetti, le zeoliti idrofobiche si comportano come un solvente solido che estrae selettivamente i contaminanti apolari.

Le zeoliti presentano, infine, cinetiche di adsorbimento estremamente rapide, cosa che le rende utilizzabili non solo in PRB, ma anche in applicazioni di *pump&treat*, laddove all'elemento reattivo sono generalmente richiesti ridotti tempi di contatto ed il raggiungimento di obiettivi particolarmente rigorosi.

Due sono i contaminanti che meglio rappresentano i vantaggi derivanti dall'impiego delle zeoliti idrofobiche nel trattamento delle falde contaminate: MetilTerButilEtere (MTBE) e 1,2-DiCloroEtano (1,2-DCA).

MTBE, composto che per il suo elevato numero di ottano ha rimpiazzato il piombo tetraetile nelle benzine, presenta un'elevata solubilità in acqua: anche piccole perdite dai serbatoi hanno portato a una sua diffusa presenza nel sottosuolo di punti vendita e depositi. Per rimuoverlo dall'acqua sono necessarie quantità insostenibili di GAC, comunque inefficaci a ripristinare i sempre più rigorosi livelli di accettabilità imposti.

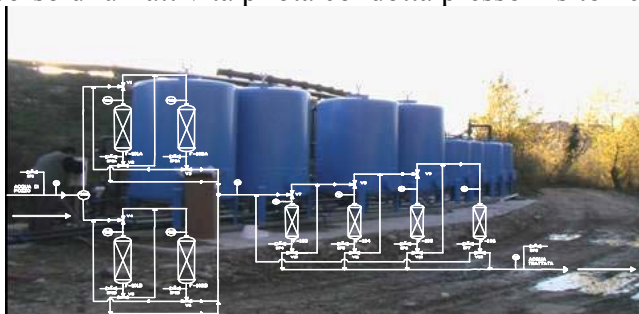


Confronto tra le isoterme di adsorbimento di MTBE in Zeolite (verde) e Carbone Attivo Granulare (nero)

1,2-DCA è un solvente clorurato, presente negli acquiferi soggiacenti molti petrolchimici, che non è riducibile dal ferro metallico, il materiale reattivo generalmente utilizzato nelle PRB per tali tipologie di prodotti.

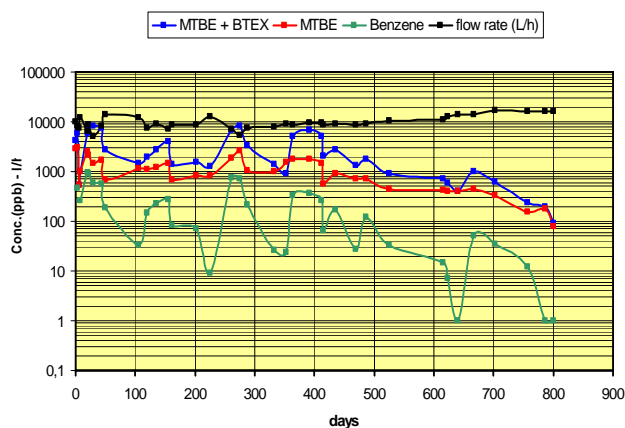
APPLICAZIONI ON SITE: PUMP&TREAT

Le zeoliti sono state utilizzate per il trattamento di una falda soggiacente la stazione di rifornimento Garda Est in cui era avvenuto uno sversamento di carburanti, dopo due anni di infruttuosi tentativi nei quali la Società di servizi incaricata della bonifica ha testato tecnologie quali filtri a GAC, trattamento biologico su filtro percolatore e ossidazione chimica mediante acqua ossigenata, senza però ottenere con continuità il limite in uscita di 10 µg/litro per MTBE, imposto dalle Pubbliche Autorità in sede di Conferenza dei Servizi. Nel dicembre 2004 è stato avviato un impianto di *pump&treat* con adsorbimento su GAC seguito da zeoliti. Tale sequenza ha la sua motivazione in una logica di efficienza e di economia. Per il dimensionamento dell'impianto sono stati utilizzati i dati di base ottenuti nel corso di un'attività pilota condotta presso il sito nel giugno-luglio 2004.



Impianto di trattamento GAC + Zeoliti installato presso la stazione di servizio di Garda Est

L'impianto è tuttora in funzione e la concentrazione sia di idrocarburi sia di MTBE in uscita è sempre risultata inferiore all'obiettivo di 10 µg/litro. Nel grafico è evidenziata la fluttuazione della portata e delle concentrazioni in ingresso durante oltre due anni di esercizio.



Concentrazione dei contaminanti in ingresso e portata alimentata al trattamento En-Z-Lite di Garda Est

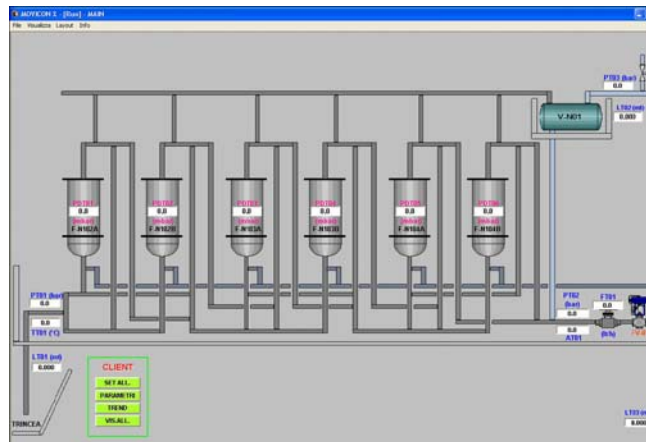
Nell'ambito di un accordo commerciale, con il quale STA s.r.l. ha acquisito i diritti per offrire il processo En-Z-Lite sul mercato esterno al Gruppo Eni, sono al momento in esercizio altri due impianti di *pump&treat* in altrettante stazioni di servizio.

APPLICAZIONI IN SITU: BARRIERA PERMEABILE REATTIVA

Presso la raffineria di Taranto è in funzione dal luglio 2006 una PRB dimostrativa realizzata grazie ad un finanziamento del Ministero dell'Istruzione, Università e Ricerca Scientifica, per trattare un pennacchio di contaminazione, contenente MTBE, idrocarburi alifatici, BTEX e arsenico, intercettato da una trincea drenante facente parte del sistema di messa in sicurezza del sito.

In laboratorio sono stati identificati i materiali reattivi idonei al trattamento dei contaminanti, nelle concentrazioni rilevate e in presenza di una elevata salinità, imponendo il raggiungimento dei limiti

normativi più rigorosi (DM 471/99) e $10 \mu\text{g/litro}$ per MTBE. Sono stati impiegati due tipi di zeoliti idrofobiche con polarità paragonabile e dimensioni dei canali diverse, una più adatta ad adsorbire BTEX e l'altra MTBE ed idrocarburi di maggiori dimensioni, mentre per l'arsenico sono stati adottati materiali commerciali a base di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

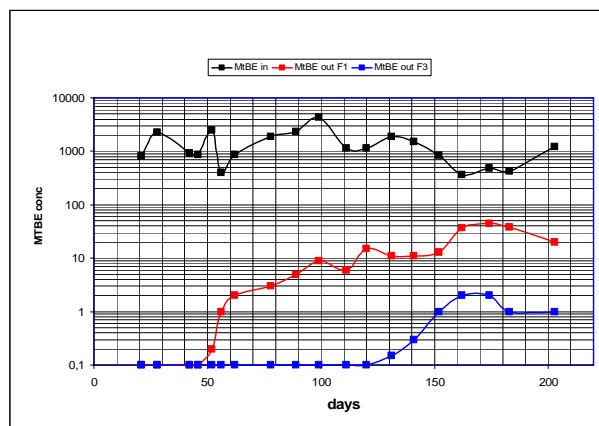


PRB pilota di Taranto: quadro sinottico del sistema di acquisizione dati e controllo a distanza



PRB pilota di Taranto: vista del sistema reattivo contenente le zeoliti ed il materiale per l'assorbimento di As

Il grafico mostra come la concentrazione in uscita di MTBE in uscita dalla PRB dimostrativa sia ben inferiore all'obiettivo di $10 \mu\text{g/litro}$.



PRB pilota di Taranto: concentrazione di MTBE all'ingresso (nero), dopo il primo filtro a zeolite (rosso) ed all'uscita (blu)