

Università degli studi di Napoli Federico II
Facoltà di Ingegneria
Dipartimento di Ingegneria Civile



Dottorato di Ricerca – XXV Ciclo
in Scienze ed Ingegneria del Mare

Tesi di dottorato

Tecniche di capping per il trattamento dei
sedimenti marini contaminati
nelle aree costiere

Studio del fenomeno mediante indagini sperimentali di laboratorio

Relatore

Ch.mo Prof. Michele Di Natale

Comitato scientifico

Ch.mo Prof. Michele Di Natale

Ch.mo Prof. Dino Musmarra

Ch.mo Prof. Sante Capasso

Candidato

Dott.ssa Annalisa Lama

INDICE

INTRODUZIONE

CAPITOLO 1- LA CONTAMINAZIONE

- 1.1 LA CONTAMINAZIONE
- 1.2 CLASSIFICAZIONE DEGLI INQUINANTI
- 1.3 GLI IDROCARBURI
 - 1.3.1 I processi di degradazione del petrolio
 - 1.3.2 Effetti sulle comunità
- 1.4 GLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI
 - 1.4.1 Proprietà chimico-fisiche degli IPA
 - 1.4.2 Sorgenti e meccanismi di formazione
 - 1.4.3 Tossicologia
- 1.5 NAFTALENE
 - 1.5.1 Struttura Molecolare
 - 1.5.2 Proprietà Chimiche del Naftalene
- 1.6 TOLUENE
 - 1.6.1 Proprietà del Toluene
- 1.7 ETILBENZENE
 - 1.7.1 Proprietà dell'Etilbenzene
- 1.8 O-XILENE
 - 1.8.1 Proprietà dell'O-Xilene

CAPITOLO 2-LA NORMATIVA

- 1.1 NORMATIVA
- 1.2 LA QUALITÀ DEI SEDIMENTI

CAPITOLO 3 - TECNOLOGIE DI BONIFICA

- 3.1 TECNOLOGIE DI BONIFICA
- 3.2 TECNICHE IN SITU ED EX-SITU
- 3.3 TRATTAMENTI TERMICI
- 3.4 TRATTAMENTI CHIMICO-FISICI
 - 3.4.1 Sediment washing
 - 3.4.2 Stabilizzazione/Solidificazione
 - 3.4.3 Ossidazione chimica
 - 3.4.4 Estrazione di vapore (Soil Vapor Extraction, SVE)
 - 3.4.5 Air sparging
 - 3.4.6 Barriere permeabili reattive
 - 3.4.7 Elettrocinesi
 - 3.4.8 Flottazione
- 3.5 TRATTAMENTI BIOLOGICI
 - 3.5.1 Bioventilazione
 - 3.5.2 Biobarriere reattive
 - 3.5.3 BioReattori
 - 3.5.4 Biopile
 - 3.5.5 Landfarming
 - 3.5.6 Compostaggio
 - 3.5.7 Bioremediation in CDFs (Confined Disposal Facilities)
 - 3.5.8 Phytoremediation
- 3.6. MESSA IN SICUREZZA PERMANENTE
 - 3.6.1. Barriere verticali
 - 3.6.2. Solidificazione e stabilizzazione (S/S)
- 3.7. PUMP AND TREAT

CAPITOLO 4 SEDIMENT -CAPPING

4.1 IL CAPPING

4.1.2 Riduzione del rischio

4.1.3 La Bioturbation

4.1.4 L'Erosione

4.2 REACTIVE CAPPING

4.2.1 Scelta degli additivi:utilizzo di carboni attivi

4.2.2 Modellazione

CAPITOLO 5- ADSORBIMENTO

5.1 ADSORBIMENTO SU CARBONI ATTIVI

5.1.2 Carboni attivi:

5.1.3 Attivazioni e costanti di dissociazione

5.1.4 L'adsorbato

5.1.5 pH

5.1.6 Temperatura

5.1.7 Adsorbenti non convenzionali

5.2 I FONDAMENTI DEL PROCESSO DI ADSORBIMENTO

5.3 ISOTERME DI ADSORBIMENTO

5.3.1 Isoterma di Langmuir

5.3.2 Isoterma B.E.T.

5.3.3 Isoterma di Frumkin (Fowler-Guggenheim)

5.3.4 Isoterma di Freundlich

5.3.5 Isoterma di Henry

5.4. ADSORBIMENTO IN SOLUZIONE ACQUOSA

5.5 ADSORBIMENTO MULTICOMPONENTE

5.5.1 Modello IAST (Ideal adsorption solution theory)

5.6 .ASPETTI CINETICI

5.6.1. Generalità

5.6.2 Velocità di adsorbimento in soluzione acquosa

5.6.3. Dinamica delle colonne di adsorbimento in soluzioni acquose

5.6.4 Dinamica nei sistemi monocomponente.

5.6.5 Dinamica nei sistemi multicomponenti.

CAPITOLO 6 - INDAGINE SPERIMENTALE

6.1 CARATTERIZZAZIONE DEL CARBONE FILTRASORB 400:

6.1.2 Distribuzione granulometrica

6.1.3 Analisi BET per la caratterizzazione superficiale

6.1.4 Analisi elementare

6.1.5 Analisi del pH di carica zero (pHPZC)

6.1.6 Analisi di Boehm per la valutazione dei gruppi funzionali

6.2 GASCROMATOLOGRAFIA (GC)

6.3 NAFTALENE E TOLUENE

6.3.1 Materiali e Metodi

6.3.2 Prove batch

6.4 ETILBENZENE E O-XILENE

6.4.1 Materiali e Metodi

6.4.2 Prove batch

CAPITOLO 7 – RISULTATI E DISCUSSIONE

7.1 RISULTATI NAFTALENE E TOLUENE MONOCOMPONENTE

7.1.1 Adsorbimento Monocomponente

7.1.2 Analisi dati Monocomponente Naftalene Toluene

7.2 RISULTATI NAFTALENE E TOLUENE MULTICOMPONENTE

7.2.1 Adsorbimento multicomponente

7.2.2 Sistema Multicomponente Toluene Naftalene Rapporti di concentrazione 1:1

7.2.3 Sistema Multicomponente Toluene Naftalene Rapporti di concentrazione 1.4 :1

7.2.4 Sistema Multicomponente Toluene Naftalene Rapporti di concentrazione 1:1.4

7.2.5 Analisi dati Multicomponente Naftalene Toluene

7.3 RISULTATI ETILBENZENE E O-XILENE MONOCOMPONENTE

7.3.1 Adsorbimento Monocomponente

7.3.2 Analisi dati Monocomponente Etilbenzene O-Xilene

7.4 RISULTATI ETILBENZENE E O-XILENE EFFETTI DELLA FORZA IONICA

7.4.1 Analisi effetti della Forza Ionica

7.5 RISULTATI ETILBENZENE E O-XILENE MULTICOMPONENTE

7.5.1 Adsorbimento multicomponente

7.5.2 Sistema Multicomponente Etilbenzene O-Xilene Rapporti di concentrazione 1:1

7.5.3 Sistema Multicomponente Etilbenzene O-Xilene Rapporti di concentrazione 2:1

7.5.4 Sistema Multicomponente Etilbenzene : O-Xilene Rapporti di concentrazione 1:2

7.5.6 Analisi dati Multicomponente Etilbenzene O-xilene

7.6 RISULTATI ETILBENZENE E O-XILENE EFFETTI DELLA TEMPERATURA

7.6.1 Analisi effetti temperatura

CAPITOLO 8 - CONCLUSIONE

BIBLIOGRAFIA

PREMESSA

I sedimenti marini si originano da processi naturali di erosione, trasporto, precipitazione e sedimentazione, e rappresentano il comparto ambientale finale sia dei materiali provenienti dalle rocce nelle terre emerse, sia di quanto sversato nell'ambiente dalle attività antropiche.

L'EPA definisce sedimento contaminato *“Suolo, sabbia, minerali e sostanza organica accumulata sul fondo di un corpo idrico e contenente sostanze tossiche o pericolose a livelli tali che possono generare effetti negativi sulla salute umana o sull'ambiente”* (US EPA, 2005).

I due aspetti maggiormente preoccupanti della contaminazione sono: l'alterazione chimica e biologica dell'ambiente sedimentario naturale; e l'accumulo e trasformazione di "sostanze nocive" entro il sedimento, con successiva cessione alle acque sovrastanti ed il possibile trasferimento nella catena trofica.

Il sedimento è un vero e proprio reattore chimico in cui si realizzano processi chimico-fisici ed interazioni principalmente col comparto acqua, ad esso sovrastante, che funge da tramite necessario per il passaggio di composti chimici (inquinanti, tossici o non) al biota (elemento del comparto biosfera). Nella maggior parte dei sistemi acquatici, la frazione di sedimenti sospesa e gli strati superiori dei sedimenti depositati sono caratterizzati da concentrazioni di inquinanti superiori a quelle della colonna d'acqua sovrastante. Di conseguenza, i sedimenti costituiscono una fonte di contaminazione che dalla matrice solida può successivamente ritrasferirsi alla colonna d'acqua.

Ciò rende il risanamento di sedimenti contaminati di origine marina un argomento di notevole importanza ed attualità, aggravato sia degli ingenti volumi da gestire e/o trattare (circa 30 milioni di tonnellate ogni anno solo in Europa(EPA 2004), sia dell'elevato costo delle tecnologie per smaltirli.

La perimetrazione dei siti di interesse nazionale (L. 426/98) ha permesso di stimare quantitativi ingenti di sedimenti che necessitano di interventi di bonifica, circa il 5% delle zone costiere e dei corpi idrici nei paesi industrializzati presentano sedimenti pericolosi.

La classe di inquinanti maggiormente rilevante da un punto di vista tossico-ambientale è quella dei microinquinanti organici che comprende pesticidi, fitofarmaci, i PCB (policlorobifenili) clorurati, le diossine, gli IPA (idrocarburi policiclici aromatici), gli idrocarburi di origine petrolifera e i fenoli. La presenza di contaminanti nei sedimenti può produrre effetti dannosi per la salute e per l'ambiente; gli esseri umani infatti, possono essere esposti agli inquinanti contenuti in sedimenti contaminati per meccanismi di infiltrazione in sorgenti idropotabili, accumulo nella catena alimentare e contatto diretto; gli organismi bentonici invece possono assorbire sostanze tossiche dall'ambiente circostante e influenzare la catena alimentare di forme di vita superiore

Anche la fase di movimentazione dei sedimenti contaminati comporta un elevato rischio ambientale sotto forma di diffusione potenziale di sostanze inquinanti nelle acque/aree circostanti. L'introduzione di nuove normative ambientali dal 1996 ad oggi, obbliga le pubbliche amministrazioni alla gestione dei materiali di dragaggio con un livello di attenzione più elevato.

In tale scenario si sviluppa il mio lavoro di tesi che ha avuto come obiettivo lo studio e l'approfondimento di tecnologie non convenzionali per il trattamento chimico-fisico dei sedimenti, ovvero le tecniche di capping per il trattamento dei sedimenti marini contaminati nelle aree costiere.

In particolare lo studio del fenomeno mediante analisi sperimentali chimico-fisiche in laboratorio per:

- Determinazione delle cinetiche di processi di diffusione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici;
- Studio delle isoterme di adsorbimento per determinati materiali adsorbenti (carboni attivi).

L'attività sperimentale ha riguardato lo studio di carattere termodinamico, nell'ambito del quale sono stati analizzati sia i sistemi monocomponente che quelli multicomponente.

Gli studi sulla determinazione delle cinetiche di adsorbimento sono stati condotti mediante procedura sperimentale che ha portato alla realizzazione delle isoterme di adsorbimento.

Tutte le prove sono state condotte in modalità batch con sistemi di agitazione e temperatura controllata.

Soluzioni con differenti concentrazione iniziale di contaminanti sono state poste a contatto con quantità note di carbone attivo, fino al raggiungimento delle condizioni di equilibrio.

Le condizioni sperimentali scelte ci hanno permesso di identificare la matrice di un valido materiale adsorbente da inserire nella modellazione sperimentale di un sediment-capping.

CAPITOLO 1

LA CONTAMINAZIONE

1.1 LA CONTAMINAZIONE DEI SEDIMENTI MARINI

Con il termine inquinamento si intende una modificazione delle caratteristiche naturali di un ecosistema, causata in genere da attività umane, che provoca effetti dannosi sugli organismi, sulla salute dell'uomo o sulle risorse naturali in senso lato.

La definizione ufficiale dell'O.N.U di inquinamento marino consiste "nell'introduzione diretta o indiretta da parte dell'uomo nell'ambiente marino di sostanze o di energie capaci di produrre effetti negativi sulle risorse biologiche, sulla salute umana, sulle attività marittime e sulla qualità delle acque".

I sedimenti possono essere considerati come una miscela eterogenea di differenti particelle. Ciascuna particella può contenere molte componenti, la cui composizione risulta essere strettamente correlata alle condizioni che ne hanno determinato la formazione.

I sedimenti possono presentare ampia varietà di composizione chimico-fisico, caratteristiche biologiche ed ecotossicologiche. La composizione (contenuto di argilla, contenuto di sostanza organica, ossidi di ferro e manganese) e le caratteristiche ad essa associate (granulometria, pH, potenziale redox, salinità) influiscono sulle interazioni tra le particelle di sedimento ed i contaminanti. Per quanto attiene alla natura della contaminazione, sono presenti diverse categorie di inquinanti, quali idrocarburi policiclici aromatici, pesticidi, idrocarburi clorurati, idrocarburi mono-aromatici, ftalati, metalli pesanti, nutrienti, cianuri e composti organo-metallici. Alla frazione fine dei sedimenti risultano

generalmente associate concentrazioni di contaminanti maggiori; inoltre, le particelle di dimensioni più minute possono rimanere in sospensione all'interno del corpo idrico anche per lunghi periodi, venire facilmente risospese a seguito di turbolenza in presenza di forti correnti, e migrare verso zone anche notevolmente lontane dalla fonte di contaminazione.

Lo studio delle problematiche a carico dei sedimenti marini costieri, e l'interesse nelle tecnologie di bonifica a carico di quest'ultimi, si concentra negli ultimi 30 anni in quanto lo sviluppo e lo sfruttamento della fascia costiera ed il conseguente impatto antropico su di essa, è andato sempre più aumentando.

Sia a livello nazionale, con ben 8000 km di costa (*Della Croce et al., 1997*), che in tutta Europa e oltre, la necessità di un forte sviluppo costiero è certamente innegabile.

L'ambiente marino costiero e portuale, è sempre più interessato da un numero crescente di attività industriali insediatesi sulla costa, con conseguente aumento dei traffici marittimi che necessariamente comportano operazioni di dragaggio finalizzate ad aumentare la batimetria del fondale.

Questo del resto riflette l'organizzazione dell'intero sistema di trasporto marittimo, non solo localmente ma anche a livello mondiale (*Manuale per la Movimentazione Fondali Marini, ICRAM APAT, 2006*).

Peraltro, le opere di escavazione dei fondali presentano rilevanti effetti a vari livelli, ma soprattutto sul piano ambientale; è infatti ormai pienamente accertato che tali opere e l'eventuale scarico in mare dei materiali di risulta costituisce un'attività di notevole rischio per la diffusa presenza dei contaminanti contenuti nei sedimenti dei fondali, soprattutto a causa delle attività di tipo industriale e commerciale che vengono svolte nelle aree portuali (*Manuale per la Movimentazione Fondali Marini, ICRAM APAT, 2006*).

1.2 CLASSIFICAZIONE DEGLI INQUINANTI

Si possono distinguere 4 categorie principali di inquinanti in base al loro comportamento nell'acqua:

• Rifiuti biodegradabili

- Idrocarburi
- Scarichi cloacali e fognari urbani
- Scarichi di particolari industrie (es. Cartiere, zuccherifici, mangimifici)
- Scarichi provenienti dalle campagne (es. acque di dilavamento dei terreni agricoli, allevamenti di bestiame)

• Rifiuti che si disperdono

- Scarichi industriali
- Acque di raffreddamento
- Sostanze acide ed alcaline
- Cianuri

• Rifiuti persistenti

- Metalli pesanti
- Composti xenobiotici
- Sostanze radioattive

• Rifiuti particellati

- Materiali inerti
- Materie plastiche

1.3 GLI IDROCARBURI

Il trasporto di petrolio greggio e dei prodotti della raffinazione rappresenta la voce principale del trasporto marittimo nel Mediterraneo.

L'approvvigionamento del greggio avviene esclusivamente via mare. La naturale configurazione geografica del nostro paese offre numerosi scali portuali dove le navi cisterna, provenienti dalla Russia o dai paesi del Medio Oriente, possono attraccare e scaricare il loro carico. Tale forma di trasporto comporta inevitabilmente delle criticità, infatti, non sono trascurabili i rischi di sversamento di greggio in mare a seguito di incidenti durante la navigazione o durante le operazioni di carico/scarico

del greggio (*Unione Petrolifera "Relazione annuale 2011" giugno 2011.*) Tabella 1.1

Porto	2006			2010		
	Prodotti petroliferi	Traffico merci totale	Prod. petr. / Traff. Tot.	Prodotti petroliferi	Traffico merci totale	Prod. petr. / Traff. Tot.
	(t)	(t)	(%)	(t)	(t)	(%)
Civitavecchia	2.338.574	8.749.526	26,7	405.662	9.171.770	4,4
Brindisi	2.549.373	11.494.580	22,2	2.407.396	10.116.792	23,8
Ravenna	3.367.000	26.770.176	12,6	4.094.151	21.915.020	18,7
Napoli	3.659.459	20.577.373	17,8	5.265.197	21.923.377	24,0
La Spezia	4.070.000	19.292.052	21,1	2.194.646	17.949.793	12,2
Ancona	4.751.202	9.231.542	51,5	4.464.289	8.520.523	52,4
Taranto	7.284.021	49.434.294	14,7	6.393.498	34.848.844	18,3
Livorno	7.721.644	28.630.566	27,0	8.264.944	30.298.751	27,3
Savona	8.391.914	16.502.332	50,9	6.761.987	14.250.000	47,5
Venezia	11.361.474	30.936.932	36,7	10.396.121	26.367.910	39,4
Messina e Milazzo	15.979.421	24.175.593	66,1	16.367.094	23.068.436	71,0
Genova	20.567.410	54.970.178	37,4	18.830.839	50.702.340	37,1
Cagliari	26.033.123	36.134.071	72,0	-	-	-
Augusta	29.000.000	32.360.000	89,6	25.998.297	29.414.801	88,4
Trieste	37.761.336	48.167.718	78,4	-	-	-

Tabella 1.1: *movimentazione prodotti petroliferi nel 2006 e nel 2010 in alcuni porti italiani - Fonte: Autorità portuali o Assoporti*

L'impatto sull'ambiente marino dell'inquinamento da petrolio ha sempre avuto effetti drammatici.

Non è facile stabilire la quantità di idrocarburi dispersa ogni anno in mare, tuttavia le stime di tali perdite si aggirano intorno ai 4 milioni di tonnellate l'anno per tutto il pianeta con 600.000 tonnellate per il solo Mediterraneo. Quando gli sversamenti sono massicci e vicino alle coste, gli effetti di tale inquinamento sono di grande evidenza.

Gli idrocarburi vengono suddivisi in base alle loro caratteristiche chimiche in:

- saturi (alcani, paraffine),
- insaturi (alcheni, olefine),
- aromatici tra cui gli IPA (Idrocarburi Aromatici Policiclici),
- ciclocloroparaffine.

Le principali fonti di inquinamento da idrocarburi possono essere:

di origine terrestre:

- scarichi sistematici (piccole quantità che fuoriescono accidentalmente ma con frequenza elevata) o accidentali di raffinerie, altri impianti industriali

- perdite e rotture di oleodotti
- perdite e rotture di depositi
- scarichi da attività urbane e di veicoli a motore
- ricadute atmosferiche di idrocarburi evaporati o parzialmente incombusti

a carico delle navi:

- scarichi sistematici da petroliere
- incidenti di petroliere
- incidenti di altre navi
- scarichi di acque di sentina
- operazioni ai terminali (carico e scarico)
- operazioni di bunkeraggio
- lavaggio delle petroliere dirette ai cantieri, per manutenzione e riparazioni

fonti off-shore:

- scarichi sistematici o accidentali da attività di perforazione

fonti naturali:

- trasudamento naturale dal fondo marino (natural petroleum seep)
- ricadute atmosferiche naturali (terpeni dalle conifere, metano dai processi putrefattivi).

1.3.1 I processi di degradazione del petrolio

Una volta sversato, il petrolio greggio viene esposto all'azione di una serie di fattori meteo-climatici che innescano dei processi chimico-fisici di degradazione (noti come weathering) che ne vanno a modificare sensibilmente la composizione

Il petrolio, più leggero dell'acqua, si sparge sulla superficie formando una pellicola che cambia di spessore e di composizione a seconda della temperatura e del movimento del mezzo. Nell'immediato si attivano

processi che modificano la struttura del composto, quali l'evaporazione, l'emulsione, la solubilizzazione, la fotossidazione che portano alla formazione di particolari composti e di passerelle di catrame che, galleggiando, arrivano sotto la costa e sulle spiagge.

L'evaporazione dei composti volatili inizia quasi subito e durante le prime ore dallo sversamento: evaporano per primi i composti più leggeri, inclusi quelli aromatici. Seguono i processi di emulsione e solubilizzazione che conducono a "miscele" dei composti del petrolio e dell'acqua.

Segue la sedimentazione con la quale il petrolio si mescola ai sedimenti del fondo e processi che conducono alla formazione di masse viscide galleggianti a volte colonizzate da organismi marini (lepidi).

1.3.2 Effetti

I danni causati agli ecosistemi dagli sversamenti di petrolio dipendono da molti fattori tra cui la quantità, le caratteristiche del petrolio stesso e la sua distribuzione. Quest'ultima dipende spesso da fattori incontrollabili come i venti e le correnti.

Il petrolio, ostacolando la penetrazione della luce, crea effetti dannosi sugli organismi del benthos ancor prima di depositarsi su di essi.

Quando però raggiunge il fondo marino e le coste gli effetti risultano disastrosi. Oltre all'effetto "meccanico" si aggiunge un effetto dovuto alla tossicità di alcuni composti del petrolio, gli idrocarburi aromatici ed in particolare gli IPA, cancerogeni per molte specie di esseri viventi.

A causa della notevole tendenza ad accumularsi nei sedimenti, dell'elevata persistenza nell'ambiente e della tossicità (alcuni composti IPA sono classificati come cancerogeni; *Istituto Superiore Sanità, 1990*), gli IPA rappresentano un pericolo ambientale (*Galassi et al., 2000*).

La frazione che viene degradata più facilmente è quella a basso peso molecolare, che costituisce però una percentuale molto limitata, la frazione non solubile invece resta in superficie e viene attaccata all'interfaccia.

Sulla base della scarsa solubilità degli idrocarburi, i microrganismi hanno adottato un duplice atteggiamento: alcuni sono capaci di produrre surfattanti ionici (sostanze che favoriscono la formazione di emulsioni idrocarburi-acqua), in modo che gli idrocarburi acquistino un carattere di idrofilicità per poter attraversare la parete cellulare; altri cambiano la natura della propria parete cellulare producendo polimeri che rendono la cellula liofila e quindi capace di convivere normalmente con gli idrocarburi

1.4 GLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) rappresentano una delle classi di composti chimici il cui monitoraggio nelle matrici ambientali, è di fondamentale importanza allo scopo di valutare l'impatto che questi inquinanti hanno sull'ambiente e sull'uomo. Gli IPA, si sviluppano durante i processi di combustione incompleta di combustibili fossili quali il carbone ed i petroli, durante la combustione di biomasse e possono inoltre provenire dalle emissioni del traffico veicolare (*Galassi et al.*, 2000). In generale, i maggiori apporti degli IPA nell' ambiente sono ascrivibili per circa l'80% a sversamenti petroliferi e per circa il 19% a processi di combustione (*Neff et al.*, 1979); il rimanente è rappresentato da idrocarburi naturali, che derivano soprattutto da piante terrestri ed alghe marine (*Salot et al.*, 1981). Gli IPA sono inquinanti ubiquitari in quanto possono trovarsi in tracce anche in ambienti remoti, lontano da insediamenti industriali, perché la loro presenza è dovuta al trasporto ed alle precipitazioni atmosferiche (*Galassi et al.*, 2000).

Questi idrocarburi sono composti dotati di elevate proprietà tossiche (*Rossi et al.*, *Neff et al.* 1978) ed inoltre sono bioaccumulabili (*Bjorseth et al.*, 1979). Sono sostanze altamente lipofile, poco solubili (<1 mg/l); la loro solubilità diminuisce con l'aumento del peso molecolare. Per questo tendono a lasciare la fase acquosa e a depositarsi nei sedimenti. Per via dell'elevata lipofilia, gli IPA presentano un notevole potenziale di bioaccumulo, soprattutto a carico di quegli organismi che hanno bassa

capacità di detossificazione, come ad esempio molti molluschi acquatici (*Galassi et al.*, 2000).

1.4.1 Proprietà chimico-fisiche degli IPA

Gli IPA sono solidi a temperatura ambiente ed hanno punti di fusione e di ebollizione elevati.

La loro tensione di vapore è generalmente bassa ed è inversamente proporzionale al numero di anelli; si può osservare come al diminuire della temperatura, gli IPA aventi peso molecolare più elevato (più di 4 anelli), caratterizzati da una bassa tensione di vapore, tendano rapidamente a condensare e a venire adsorbiti dalla superficie delle particelle di fuliggine e di cenere, mentre quelli a minore peso molecolare (3 anelli), aventi più elevata tensione di vapore, rimangono parzialmente nella fase di vapore (*N. Ohkouchi, et al 1999*).

In genere gli IPA per le loro caratteristiche chimico-fisiche presentano mediamente una solubilità in acqua piuttosto bassa che tende a diminuire con l'aumento del peso molecolare, per cui gli IPA con più di quattro anelli si trovano sempre legati alle sostanze particellari, mentre gli IPA a basso peso molecolare (2 o 3 anelli) possono anche trovarsi in soluzione nei sistemi acquosi.

1.4.2 Sorgenti e meccanismi di formazione

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici si possono formare durante la lenta maturazione della materia organica (*origine petrolifera*) ma principalmente vengono rilasciati dalla combustione incompleta a temperature elevate di sostanze organiche fossili o semplicemente dalla combustione di materiali come legno, carta, ecc (*origine pirolitica*) (*H.H. Soclo et al 2000*). I meccanismi di formazione non sono ancora ben chiari, ma si può ipotizzare che quando la pirolisi avviene ad alte temperature (650-900 °C) e in carenza di ossigeno la formazione degli IPA sia favorita; infatti, generalmente, col diminuire del rapporto

ossigeno-combustibile si ha un incremento della loro velocità di formazione.

Dati in letteratura propongono il seguente modello (Andelman, M. J et al 1970) un meccanismo di tipo radicalico Fig 1.1

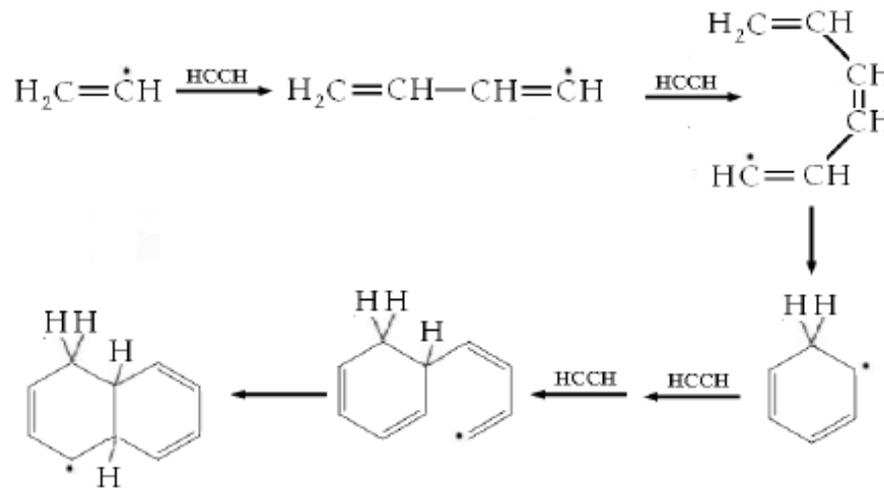


Figura 1.1: Meccanismo di formazione degli IPA

1.4.3 Tossicologia

La Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale (CCTN) e l'Agencia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) classificano le sostanze "sicuramente" cancerogene per l'uomo sulla base di precisi studi epidemiologici e di precise evidenze scientifiche.

E' impossibile condurre studi epidemiologici sul singolo componente in quanto in natura gli IPA viaggiano sempre in miscela e con precisi rapporti di concentrazione tra loro, a seconda della tipologia della fonte inquinante e sono definiti "probabili" cancerogeni per l'uomo.

E' il caso dei B(b)k)Flu e dell'Indeno(1,2,3-c,d)Pirene.

Sempre sulla base della tossicologia sperimentale, il Benzo(a)Pirene (BaP) è definito "iniziatore", ossia sostanza che, a seguito dell'azione metabolica, reagisce con il DNA con effetti irreversibili conservati anche nella divisione cellulare e trasmessi alla prole. Per questo il BaP è definito anche genotossico e mutageno.

Poiché l'espletamento dell'azione tossica del BaP non ha bisogno di alte dosi e di lunghi periodi di esposizione, si ha buon motivo per limitare l'esposizione ambientale e alimentare dell'uomo a tale sostanza e abbassare sempre più il limite di determinazione delle metodiche analitiche.

Tra i numerosi componenti delle emissioni identificati come potenzialmente dannosi per la salute dell'uomo ci sono gli idrocarburi aromatici aerodispersi quali il benzene, il toluene, l'etilbenzene e gli xileni (BTEX), gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e le polveri.

Il mio lavoro di tesi ha focalizzato l'attenzione sull'adsorbimento di due coppie di composti: il naftalene, capostipite degli idrocarburi, e il toluene, sostanza meno tossica, ma rilevata spesso in associazione al naftalene, nei casi di contaminazione da petrolio, e l'etilbenzene composto aromatico con un sostituente etilico, e l'O-xilene

1.5 NAFTALENE

Il Naftalene è il più semplice degli idrocarburi policiclici aromatici, strutturalmente si può considerare derivante dalla fusione di due molecola di benzene (Fig 1.3).

Si presenta in forma di lamelle bianche lucenti, di odore molto forte fonde a 80 °C; bolle a 218 °C; densità 1,16 g/cm³. Insolubile in acqua, solubile in quasi tutti i solventi organici; a temperatura ordinaria sublima lentamente, a temperature più alte molto rapidamente; estremamente volatile. Dà luogo alle caratteristiche reazioni di sostituzione aromatica (nitrazione, solfonazione, alogenazione ecc.); tuttavia si ossida e si riduce più facilmente del benzene formando normalmente prodotti in cui uno solo dei due anelli si è modificato.

1.5.1 Struttura Molecolare

La struttura molecolare è planare, ciclica, formata da una sequenza di atomi di C ibridati sp^2 , ciascuno con un orbitale Pz semioccupato. Possiede un totale di 10 elettroni p. Dal naftalene si ottengono due isomeri monosostituiti, detti α e β , (Fig 1.2) differenti per la posizione del sostituito sull'anello: il primo si ha quando il sostituito è legato a uno dei 4 atomi di carbonio legati alla coppia di atomi in comune tra i due anelli, il secondo quando il sostituito è legato a uno degli altri 4 atomi di carbonio.

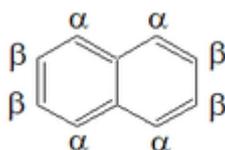


Fig.1.2 Isomero di struttura del naftalene

La struttura reale del naftalene può essere considerata come ibrido di risonanza delle seguenti strutture.

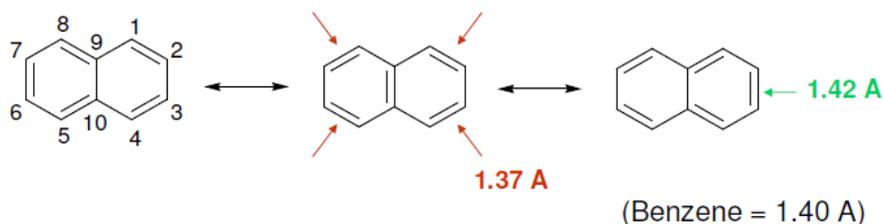


Figura 1.3 Ibrido di risonanza del naftalene

L'analisi con i raggi X dimostra che, a differenza del benzene, non tutti i legami C-C sono uguali.

1.5.2 Proprietà Chimiche del Naftalene

Le caratteristiche chimico-fisiche del naftalene sono quelle tipiche dei composti aromatici:

Nonostante l'elevato grado di insaturazione, il sistema dà reazioni di sostituzione elettrofila aromatica, e molto difficilmente reazioni di addizione.

Il sistema presenta una elevata stabilità termodinamica (61 kcal/mole), dovuta appunto alle sue caratteristiche di aromaticità.

Questo valore è però inferiore al doppio della energia di risonanza del benzene ($36 \times 2 = 72$ Kcal/mole). Le caratteristiche di aromaticità del naftalene sono, pertanto, meno "ideali" di quelle del benzene.

1.6 TOLUENE

È un liquido incolore, infiammabile, dal caratteristico odore aromatico di formula $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (Fig 1.4) . Presenta un punto di ebollizione di 110,4 °C, è poco solubile in acqua e solubile in alcol, etil-etero, benzene, cloroformio. Il toluene è meno volatile del benzene, tuttavia produce vapori infiammabili.

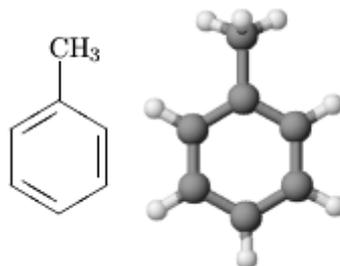


Figura 1.4 Struttura molecolare del toluene

1.6.1 Proprietà del Toluene

Il Toluene ha una densità 0,867 g/cm³ (a 20 °C), che bolle a 110,6 °C e solidifica a -95 °C; presente nei petroli (in percentuale compresa di solito nell'intervallo 1-2%), nei catrami di carbone fossile (in ragione di 1,5 litri ca. per t di coke), nei prodotti di distillazione di varie resine (fra le quali quella di tolù , da cui il nome). Immiscibile con acqua, miscibile con alcol, cloroformio e idrocarburi.

L'inalazione dei suoi vapori produce sintomi di stanchezza, nausea, confusione, disturbi alla coordinazione dei movimenti e può portare alla perdita di coscienza. Un contatto regolare può produrre un'intossicazione dagli effetti euforizzanti. I vapori di toluene hanno un effetto narcotico a carico degli organi respiratori e sono irritanti per gli occhi; sono anche possibili in alcune persone manifestazioni allergiche.

1.7 ETILBENZENE

L'etilbenzene è un composto organico aromatico di formula $C_6H_5CH_2CH_3$, costituito da un gruppo benzenico al quale è legato un gruppo etilico (Fig 1.5).

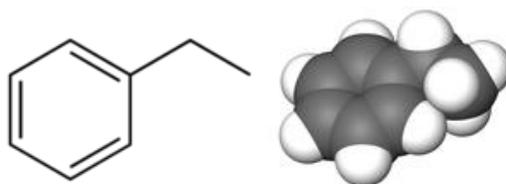


Figura 1.5 Struttura molecolare dell'etilbenzene

Viene utilizzato come prodotto di alchilazione per la realizzazione di stirene, componente utilizzato nella fabbricazione industriale di materie plastiche .

1.7.1 Proprietà dell'Etilbenzene

L' Etilbenzene è incolore e le contaminazioni a suo carico si riscontrano in casi di dispersione accidentale di petrolio e da perdite negli impianti di trattamento di quest'ultimo.

Può produrre immediati effetti tossici sul cervello, provocando sintomi come vertigini, mal di testa e scarso coordinamento. A causa di tale tossicità l' EPA ha imposto rigidi controlli sulle acque potabili, affinché i valori di etilbenzene riscontrati siano al di sotto dei limiti normativi : 0,7 mg /L.

1.8 ORTO-XILENE

L'ortoxilene, (assieme al meta-xilene e al para-xilene) è un isomero dello xilene uno dei principali derivati dal benzene.

L'orto xilene è un idrocarburo aromatico con struttura planare (Fig 1.6).

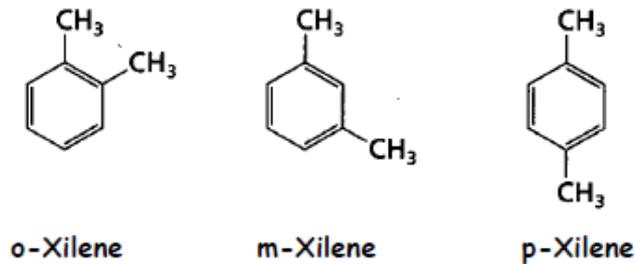


Figura 1.6 Struttura molecolare dei 3 isomeri dello xilene

È solubile in alcool etilico e etere etilico ma insolubile in acqua, presente in miscela con l'etilbenzene per la sintesi di prodotti commerciali. E' un intermedio per la produzione di anidride ftalica, che trova applicazione nel campo dei plastificanti ftalati, delle resine alchidiche e delle resine poliestere insature. Lo xilene è un liquido incolore avente un odore lievemente dolce, è infiammabile e nocivo.

1.8.1 Proprietà dell'Etilbenzene

Gli effetti della tossicità dello xilene è stata riscontrata a livello delle mucose esterne, quali occhi e cute, fino a interessare gli apparati respiratori e per esposizioni ripetute la compromissione arriva fino alle aree cerebrali e muscolo-scheletriche, Può causare incoscienza e talvolta anche morte (solo ad altissimi livelli di concentrazione).

Ha una conclamata attività teratogena e in molti casi.

Così come per l'etilbenzene le contaminazioni a suo carico si riscontrano in casi di dispersione accidentale di petrolio e da perdite negli impianti di trattamento di quest'ultimo.

CAPITOLO 2

LA NORMATIVA

2.1 NORMATIVA

La normativa di riferimento in materia ambientale risulta estremamente articolata e contraddistinta dal susseguirsi di un cospicuo numero di decreti, regolamenti e convenzioni atti ad applicare i principi fondamentali di tutela dell'ambiente.

Il primo tra tutti è il principio di precauzione, che può essere invocato quando è necessario un intervento urgente di fronte a un possibile pericolo per la salute umana, animale o vegetale, ovvero per la protezione dell'ambiente nel caso in cui i dati scientifici non consentano una valutazione completa del rischio. Questo principio è risultato poi applicabile ed applicato a campi molto differenti tra loro, ma per quanto riguarda i sedimenti è possibile affermare che: “Possono essere scaricate in mare solo determinate sostanze con un percorso specifico scaturito dalla caratterizzazione dei sedimenti, dall'ipotesi di impatto e dal successivo monitoraggio”. È opportuno ricordare che, nonostante il principio di precauzione sia riconosciuto da molti, esistono anche teorie che mettono in discussione la sua validità in quanto si porrebbe in contrasto con il metodo scientifico. Uno dei capisaldi del metodo scientifico è difatti il criterio di falsificabilità (K. Popper, 1959), che per qualcuno è in contrasto con i principi su cui si fonda il principio di precauzione. Il principio di precauzione non si basa, infatti, sulla disponibilità di dati che provino la presenza di un rischio, ma sull'assenza di dati che assicurino il contrario. Questo genera il problema di identificare con chiarezza la quantità di dati necessaria a dimostrare l'assenza di rischio, soprattutto alla luce dell'impossibilità della scienza di dare certezze definitive.

Un secondo, ma non meno importante principio è il principio di “chi inquina paga”, certamente auto-esplicativo non necessita di particolari commenti, tralasciando il fatto che la normativa europea impone ad un Paese membro, qualora il responsabile del danno ambientale arrecato sia impossibilitato nel pagamento, a provvedere a sue spese. Tale principio è stato comunque recepito appieno nel noto decreto Ronchi (e successive integrazioni e abrogazioni), trattato in seguito.

Terzo principio che è necessario citare è il principio delle migliori tecnologie disponibili (c.d. B.A.T.: Best Allowable Technology) che prevede l’uso in campo ambientale delle migliori tecnologie disponibili sul mercato, che abbiano cioè il minor impatto sull’ambiente possibile.

Infine il principio di gestione integrata della fascia costiera (I.C.Z.M.: Integrated Coastal Zone Management) prevede l’ aggregazione delle varie politiche che esercitano un influsso sulle regioni costiere europee attuando, attraverso la pianificazione e la gestione delle risorse, la salvaguardia degli habitat costieri ed uno sviluppo sostenibile in questi ambienti, superando i limiti causati da un approccio settoriale e frammentario nella gestione di questo bene ambientale.

Si precisa anche che la gestione integrata delle coste non è solo una politica ambientale, certamente la tutela degli ecosistemi naturali è indubbiamente uno degli obiettivi principali della strategia, ma la I.C.Z.M. si prefigge anche di promuovere il benessere economico e sociale delle popolazioni locali.

I principi sopra citati, sono tutti riconosciuti e derivanti da una serie di convenzioni o trattati internazionali ratificate da molti paesi nel mondo, tra cui l’Italia. Per citare quelle più importanti, abbiamo:

- Convenzione di Oslo/Parigi OSPAR Commission, 1992.
- Convenzione per la prevenzione dell’ambiente marino nel Nord Est Atlantico
- Convenzione di Rio, 1992. Tutela della biodiversità.
- Convenzione di Londra 1972, IMO 1996 e successive.

Prevenzione dell’inquinamento marino derivante dallo scarico in mare di rifiuti.

Linee guida per la gestione del materiale dragato.

- Convenzione di Helsinki
- Convenzione di Barcellona, 1995.

Protezione dell'ambiente marino costiero del Mediterraneo.

Passiamo ora alla realtà nazionale: un importante decreto, che ha senza dubbio gettato le basi per quanto riguarda le norme in merito ai rifiuti, dalla produzione al trattamento ed allo smaltimento è il Decreto Legislativo 5 febbraio 1997 n. 22, così detto Decreto Ronchi, in attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio, successivamente abrogato dall'art. 264, c. 1, lett. i) del d. Lgs. n. 152 del 3 aprile 2006 (c.d. Codice Ambientale).

Altri importanti temi affrontati del decreto Ronchi sono la bonifica ed il risanamento delle matrici ambientali compromesse, talora anche gravemente, da attività antropiche gestite, soprattutto nel passato, con scarsa o nessuna sensibilità ambientale. Il D.Lgs. 22/97 è stato di grande importanza poiché, cercando di uniformare la normativa nazionale con la sovraordinata europea, affrontava i suddetti temi, dando uniformità a livello nazionale, sia dal punto di vista tecnico che procedurale. (Art.17); senza dimenticare una precisa ripartizione delle competenze tra Stato, Regioni, Province e Comuni (Art. 18). Il decreto recepisce anche il principio comunitario, citato ad inizio paragrafo, noto come "Chi inquina paga", ciò è quanto detto all'Art.17 comma 2: "Chiunque cagiona, anche in maniera accidentale, il superamento dei limiti di cui al comma 1, lettera a), ovvero determina un pericolo concreto ed attuale di superamento dei limiti medesimi, è tenuto a procedere a proprie spese agli interventi di messa in sicurezza, di bonifica e di ripristino ambientale delle aree inquinate e degli impianti dai quali deriva il pericolo di inquinamento".

Il decreto Ronchi definisce precisamente cosa sia da intendersi come rifiuto e le diverse tipologie di rifiuto, definisce inoltre i termini di sito inquinato, bonifica e messa in sicurezza.

E' previsto un utile strumento di informazione e gestione dei siti inquinati che è l'Anagrafe dei siti da bonificare (Art.17 comma 12) predisposto dalle Regione, sulla base dei criteri definiti dalle

A.N.P.A..Mentre il decreto Ronchi è stato un provvedimento legislativo di ampio spettro e portata, è altrettanto importante il D.M.471/99 poiché contiene tutte le informazioni dettagliate sia dal punto di vista tecnico che operativo per l'attuazione concreta del Ronchi stesso. Il D.M.471/99 dal titolo: "regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica ed il ripristino ambientale sei siti inquinati" entra nel dettaglio dell'art. 17 del decreto Ronchi e affronta puntualmente le seguenti tematiche:

- limiti di accettabilità della contaminazione dei suoli, delle acque superficiali e delle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti;
- le procedure di riferimento per il prelievo e l'analisi dei campioni;
- i criteri generali per la messa in sicurezza, la bonifica ed il ripristino ambientale dei siti inquinati, nonché per la redazione dei relativi progetti;
- i criteri per le operazioni di bonifica di suoli e falde acquifere che facciano ricorso a batteri, a ceppi batterici mutanti, a stimolanti di batteri naturalmente presenti nel suolo;
- il censimento dei siti potenzialmente inquinati, l'anagrafe dei siti da bonificare e gli interventi di bonifica e ripristino ambientale effettuati da parte della pubblica amministrazione;
- i criteri per l'individuazione dei siti inquinati di interesse nazionale

La definizione finale di sito inquinato è riportata come segue "...il sito dove anche uno solo dei valori delle concentrazioni di inquinanti nel suolo, sottosuolo, acque sotterranee, superficiali, risulti superiore i valori di concentrazione limite accettabili stabiliti dal presente regolamento" (art. 2: "Definizioni", B). Tali limiti sono definiti nella Tabella 1 per i composti inorganici, organici, policiclici, alifatici clorurati e alogenati, nitrobenzeni, fenoli, ammine fitofarmaci, diossine, furani, PCB, idrocarburi pesanti (i.e. C>12) e leggeri (C_12), amianto, e per ciascun parametro dei 94 presi in considerazione, sono fissati due diversi valori di concentrazione limite ammissibile, in funzione della destinazione d'uso: sia essa area residenziale o commerciale/industriale.

Infine, per quanto riguarda il D.M.471/99 in merito alla bonifica dei siti in mare, qualora l'area caratterizzata superi i valori di soglia stabiliti, non

vi è menzione di uno specifico iter procedurale o diversità a riguardo, viene perciò fatto riferimento ai principi guida espressi nel presente decreto, cioè ai valori di concentrazione limite accettabili nel suolo. Ultima legge di particolare importanza, che ha cambiato molte tematiche importanti è il testo unico ambientale, noto come Codice Ambiente 152/06 “Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati”. Il D.lgs. n° 152/06 è stato creato anche con lo scopo di riunire all’interno di un unico testo legislativo la complessa normativa ambientale italiana, in particolare, in ossequio alla volontà di utilizzare la stessa terminologia prevista dalla normativa comunitaria (Direttiva 2004/35/CE), vengono introdotti due nuove concetti, quali la CSC (Concentrazione Soglia di Contaminazione) e CSR (Concentrazione Soglia di Rischio) .

Questa nuova concezione considera gli stessi limiti tabellari riportati nel D.M. 471/995, non più valori soglia per l’attivazione immediata di interventi di bonifica, ma valori superati i quali è necessaria l’applicazione dell’analisi di rischio sanitario ambientale sito specifica, in funzione del superamento della CSC. Rispetto al D.M. 471/99 che dettava le norme attuative del decreto Ronchi in materia di bonifiche, si introducono le due definizioni sopra citate per determinare le specifiche condizioni di pericolosità del sito stesso, e quindi il potenziale intervento. Sostanzialmente, dalla “semplice” constatazione del superamento dei valori di soglia tabellare di una sostanza inquinante si passa alla verifica dei potenziali effetti generati da tale condizione, in relazione al tipo di sostanza ed alle condizioni peculiari del sito nel suo contesto.

Questo approccio è quindi basato sulla verifica delle condizioni di rischio associate alla presenza in concentrazioni superiori a quelle di soglia, del contaminante nel terreno introducendo il nuovo concetto di CSC: cioè un valore specifico, superato il quale risulta necessario ricorrere alla caratterizzazione del sito, ed all’analisi di rischio sito specifica. La principale novità introdotta dalla CSC è che il superamento del valore tabellare da parte di un inquinante non è più condizione sufficiente per procedere alla bonifica, ma determina l’avvio di una procedura di valutazione basata sui criteri dell’analisi di rischio (Risk Assesment). Le

CSC rappresentano quindi i livelli di concentrazione oltre i quali il sito è potenzialmente contaminato ed è quindi necessario procedere con l'analisi di rischio per determinare i valori della CSR: Concentrazione Soglia di Rischio, con i quali confrontare le concentrazioni rilevate. Qualora sia verificata la condizione di superamento della CSR da parte del campione rilevato, il sito risulta contaminato e soggetto a interventi di bonifica o messa in sicurezza. Concludendo, sono anche presenti però alcune critiche, ad esempio l'approccio tabellare, che sembrava in un primo momento superato, persiste, sebbene in modo limitato, anche secondo il nuovo schema legislativo. Infatti, l'art. 240 del D.lgs. n° 152/06 alla lettera b) chiarisce che il superamento delle soglie di concentrazione si accerta utilizzando i parametri inseriti nelle tabelle dell'Allegato 5 alla parte quarta del precitato decreto. Un'analisi ancora più attenta evidenzia come detti parametri coincidono, se si esclude qualche eccezione, con quelli previsti nella Tabella 1 dell'Allegato 1 al D.M. n° 471/99 che individuava appunto ai valori di concentrazione limite accettabili nel suolo e nel sottosuolo, riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare. Un secondo ed opportuno approfondimento merita invece la questione relativa alle soglie di contaminazione di rischio ed alla qualificazione del sito come contaminato, infatti è proprio su questo punto che si riscontra la vera novità della vigente legge. Si pone quindi il complesso problema della precisione e dell'accuratezza delle diverse e specifiche analisi di rischio che determineranno le CSR. Risultano molto importanti, in particolare a livello applicativo i manuali tecnici prodotti da ICRAM ed ANPA, che, diversamente da quanto fatto nelle leggi sopra riportate, entrano nel dettaglio di caratterizzazioni, dragaggi e bonifiche dei sedimenti marini contaminati. Riportano inoltre le metodiche corrette dei disegni di campionamento, conservazione dei campioni, parametri da analizzare e metodologie analitiche. Questi manuali hanno costituito uno dei riferimenti per questo elaborato e saranno citati ampiamente in seguito quando necessario.

2.2 LA QUALITÀ DEI SEDIMENTI

La stima della qualità e del grado di contaminazione dei sedimenti è estremamente difficile da definire in quanto i sedimenti sono dei sistemi complessi e altrettanto complessa è l'interazione con l'ecosistema.

Una metodologia universalmente validata per misurare lo stato di inquinamento dei sedimenti ad oggi non esiste. Ciò perchè l'entità dell'inquinamento è influenzata dalla difficoltà di ricavare e interpretare le informazioni dal sistema senza disturbarlo, inoltre i sedimenti sono composti da molti microambienti, nei quali possono variare le condizioni chimiche, fisiche e biologiche e queste influenzano a loro volta la tossicità ambientale dei contaminanti contenuti nel sedimento e la loro biodisponibilità.

L'obiettivo di garantire la qualità dei sedimenti è necessario anche per garantire la protezione della qualità dell'acqua, nel 2003 il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio ha emanato il regolamento n. 367 concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4, del decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152.

Tale Regolamento è stato poi abrogato dal Decreto Legislativo n. 219 del 2010, recante "Attuazione della direttiva 2008/105/CE relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE, nonchè modifica della direttiva 2000/60/CE e recepimento della direttiva 2009/90/CE che stabilisce, conformemente alla direttiva 2000/60/CE, specifiche tecniche per l'analisi chimica e il monitoraggio dello stato delle acque

Per quanto riguarda sia l'acqua che i sedimenti la logica contenuta nella Direttiva 2000/60/CE che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque, recepita in Italia dal Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006 "Norme in materia ambientale" successivamente corretto ed integrato dal Decreto Legislativo 16 gennaio 2008 n. 4 e dal Decreto legislativo 14 aprile 2009 n. 56, è quella di limitare la presenza di contaminanti a concentrazioni superiori a quelle considerate "di

sicurezza” in riferimento alla salute dell’uomo ed alla protezione ambientale.

Il decreto 14 aprile 2009 n. 56 recepisce una parte importante della Direttiva Europea 2008/105/CE che definisce standard di qualità ambientale per le 33 sostanze prioritarie individuate dalla decisione 2455/01/CE e per altre 8 sostanze individuate dalla Direttiva Europea 76/464/CE. Tali standard di qualità ambientale rappresentano il buono stato chimico di tutti i corpi idrici superficiali europei da raggiungere entro il 2015.

Gli standard sono stati elaborati sulla base di una procedura articolata, condivisa da tutti gli Stati Membri, che ha tenuto conto degli effetti ecotossicologici (attraverso l’uso di saggi biologici acuti e cronici e applicazione di fattori di sicurezza) ed anche degli effetti sulla salute umana. Il superamento degli standard di qualità ambientale fa declassare un corpo idrico in uno stato “non buono” e quindi gli Stati Membri devono attuare le misure per risanare il corpo idrico.

Nella legge italiana di recepimento sono stati individuati infatti gli standard di qualità ambientali per tutte le sostanze dell’elenco di priorità della Direttiva Comunitaria nella colonna d’acqua e che rappresentano il buono stato chimico. Tali standard sono gli stessi della Direttiva Europea.

Oltre a tali sostanze dell’elenco di priorità, che costituiscono il buono stato chimico, nel decreto sono stati individuati standard di qualità per altre sostanze che concorrono alla definizione del buono stato ecologico. Tali altre sostanze sono individuate dai vari Stati Membri sulla base della loro presenza nei bacini idrografici.

Per quanto riguarda i sedimenti, per alcune sostanze dell’elenco di priorità europeo, così come previsto dalla Direttiva Europea, sono stati individuati standard di qualità che possono sostituire gli standard di qualità della colonna d’acqua. Tali standard sono stati individuati solamente per i corpi idrici marino-costieri e di transizione (lagune, estuari).

Per i sedimenti inoltre sono stati individuati standard di qualità ambientali per alcune sostanze non presenti nell'elenco di priorità (ad es arsenico, cromo, PCB, Diossine).

Si fa presente che per tutti gli standard di qualità dei sedimenti è ammesso uno scostamento del 20% a causa della complessità della matrice e dell'incertezza della misura.

Per i corpi idrici marino-costieri e le acque di transizione, il decreto prevede che la Regione possa individuare, qualora gli esiti del monitoraggio evidenzino un superamento degli standard in una o più sostanze per entrambe le matrici o solo nei sedimenti, la matrice su cui effettuare la classificazione dello stato chimico.

Nel caso in cui vi sia un superamento dello standard del sedimento (anche nel caso in cui la colonna d'acqua sia conforme agli standard individuati) per le sostanze dell'elenco di priorità (tabella 1.1), è obbligatorio utilizzare saggi biologici per valutare in maniera scientifica gli effetti sull'ecosistema ed anche avviare indagini ulteriori per verificare gli effetti sulla salute umana.

Sostanza	SQA-MA ⁽¹⁾ (µg/L)	SQA-CMA ⁽²⁾ (µg/L)
Alaclor	0,3	0,7
Alcani, C ₁₀ -C ₁₃ , cloro	0,4	1,4
Antiparassitari del ciclodiene: Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin	Σ = 0,01	
Antracene	0,1	0,4
Atrazina	0,6	2,0
Benzene	10	50
Cadmio e composti (in funzione della classe di durezza) ⁽³⁾	≤ 0,08 (Classe 1) 0,08 (Classe 2) 0,09 (Classe 3) 0,15 (Classe 4) 0,25 (Classe 5)	≤ 0,45 (Classe 1) 0,45 (Classe 2) 0,6 (Classe 3) 0,9 (Classe 4) 1,5 (Classe 5)
Clorfenvinfos	0,1	0,3
Clorpirifos (Clorpirifos etile)	0,03	0,1
DDT totale	0,025	
p,p'-DDT	0,01	
1,2-Dicloroetano	10	
Diclorometano	20	
Di(2-etilesilftalato)	1,3	
Difenileterobromato	0,0005	
Diuron	0,2	1,8
Endosulfan	0,005	0,01
Esaclorobenzene	0,005	0,02
Esaclorobutadiene	0,05	0,5
Esaclorocicloesano	0,02	0,04
Fluorantene	0,1	1
Idrocarburi policiclici aromatici		
Benzo(a)pirene	0,05	0,1
Benzo(b)fluorantene	Σ = 0,03	
Benzo(k)fluorantene		
Benzo(g,h,i)perylene	Σ = 0,002	
Indeno(1,2,3-cd)pyrene		
Isoproturon	0,3	1,0
Mercurio e composti	0,03	0,06
Naftalene	2,4	
Nichel e composti	20	
4-Nonilfenolo	0,3	2,0
Ottilfenolo	0,1	
Pentaclorobenzene	0,007	
Pentaclorofenolo	0,4	1
Piombo e composti	7,2	
Simazina	1	4
Tetracloruro di carbonio	12	
Tetracloroetilene	10	
Tricloroetilene	10	
Tributilstagno composti	0,0002	0,0015
Triclorobenzeni	0,4	
Triclorometano	2,5	
Trifluralin	0,03	

⁽¹⁾ SQA - MA Standard di qualità ambientale espresso come valore *medio annuo*

⁽²⁾ SQA - CMA Standard di qualità ambientale espresso come *concentrazione massima ammissibile*

⁽³⁾ Per il Cadmio e composti i valori degli SQA e CMA variano in funzione della durezza dell'acqua secondo le seguenti 5 categorie: Classe 1: < 40mg CaCO₃/l, Classe 2: da 40 a < 50mg CaCO₃/l, Classe 3: da 50 a < 100mg CaCO₃/l, Classe 4: da 100 a < 200mg CaCO₃/l, Classe 5: ≥200mg CaCO₃/l.

Tabella 2.1 Valori limite composti inorganici, organici, policiclici, alifatici clorurati e alogenati, nitrobenzeni, fenoli, ammine fitofarmaci, diossine, furani, PCB, idrocarburi pesanti (i.e. C>12) e leggeri (C₁₂), amianto

CAPITOLO 3

TECNOLOGIE DI BONIFICA

3.1 TECNOLOGIE DI BONIFICA

L'inquinamento dei sedimenti può essere associato alla presenza di sostanze in grado di indurre una tossicità potenziale nei confronti delle biocenosi (tossici ambientali) ovvero di modificare le caratteristiche proprie dell'ambiente abiotico. Tuttavia, a dispetto dell'apparente semplicità nella definizione di sedimento contaminato, si pongono delle serie difficoltà nella sua valutazione quantitativa finalizzata, ad esempio, alla progettazione di interventi di risanamento. Tali difficoltà sono innanzitutto legate al fatto che nel sedimento coesistono diverse matrici ambientali (fase solida, liquida ed aeriforme), nelle quali gli inquinanti possono concentrarsi e tra le quali possono ripartirsi.

Per recupero (o bonifica) dei suoli contaminati si intende l'insieme degli interventi messi in atto al fine di ripristinare le condizioni ambientali proprie dello specifico ecosistema (AA.VV. 2003) Tali interventi devono includere:

- individuazione e caratterizzazione delle fonti di inquinamento;
- rimozione o confinamento della sorgente, finalizzato a limitare la dispersione nell'ambiente dei contaminati;
- applicazione di processi chimici, fisici o biologici o di una opportuna combinazione di essi.

Con riferimento alla presenza di tossici ambientali, il principio alla base della definizione quantitativa della contaminazione si fonda, generalmente, sul concetto di concentrazione limite (CL) o soglia,

definita come quel valore al di sotto del quale non si osservano effetti tossicologicamente rilevanti.

Al fine di applicare efficacemente una tecnologia di bonifica la caratterizzazione di un sito inquinato deve consentire la completa conoscenza dei seguenti elementi:

- natura, estensione e grado di contaminazione in ogni matrice ambientale; questi consentono di individuare quali tecnologie possono essere applicate per una specifica classe di contaminanti;
- condizioni ambientali, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche del sito inquinato e dell'area in cui esso è inserito.

Tali conoscenze consentono di definire se la tecnologia selezionata è valida per il caso in esame. Per ogni intervento di bonifica vi sono infatti condizioni che ne permettono l'uso efficace ed altre che ne riducono l'applicabilità. Esistono numerosi processi teoricamente applicabili al fine della decontaminazione di un sedimento e la scelta della migliore strategia non è sempre scontata, ma deve, piuttosto, essere valutata in funzione delle caratteristiche dello specifico contaminato, del sito in cui questo è presente e dei fenomeni di trasporto a cui è soggetto.

I processi che influenzano la mobilità e il comportamento delle sostanze inquinanti possono essere suddivisi in:

- processi idrodinamici: condizionano il trasporto dei contaminanti nel flusso degli acquiferi e sono determinati da litologia, permeabilità, gradiente idraulico;
- processi abiotici: influiscono sul trasporto a causa delle interazioni delle sostanze inquinanti con le fasi stazionarie (adsorbimento, scambio ionico) o sulla speciazione (formazione di precipitati, idrolisi, forme volatili);
- processi biotici: provocano la trasformazione o la completa degradazione dei contaminanti organici (EPA 2001).

I processi in genere possono essere classificati in funzione del luogo in cui vengono applicati in:

- processi *ex situ*: nei quali il trattamento della matrice ambientale contaminata (aria, acqua o suolo) avviene in un ambiente diverso da quello naturale. Tali processi sono

ulteriormente classificati a seconda che il trattamento avvenga in prossimità del luogo di origine della matrice contaminata (on site) o preveda il trasporto verso un sito di trattamento esterno (off site)

- processi *in situ*: nei quali il recupero della specifica matrice contaminata ha luogo nella sua sede geologica.

Tendenzialmente i primi sono caratterizzati da una maggiore flessibilità nella fase di controllo e gestione del processo alla base della decontaminazione, ma producono un impatto ambientale maggiore e limitano la fruibilità del sito durante le fasi di bonifica.

In genere i processi vengono classificati in funzione del principio operativo in:

- trattamenti biologici;
- trattamenti fisici;
- trattamenti chimici.

Ad oggi le tecnologie per il trattamento dei sedimenti contaminati risultano in continuo aggiornamento. A fronte di ciò, è fondamentale che le nuove tecnologie siano sottoposte ad un attento processo di valutazione e di prova, prima che possano essere applicate su scala reale. Le tecniche di recupero sono spesso economicamente inaccettabili a causa dei grossi volumi di sedimenti contaminati.

Un sito contaminato potrebbe richiedere una combinazione di svariate procedure per ottenere il ripristino delle condizioni ottimali e, per tale scopo, sono molteplici le tecnologie di *remediation* adoperate.

Le strategie di bonifica scelte possono essere diverse e impiegate su una diversa scala temporale: ad esempio, un trattamento che permetta una efficiente rimozione degli inquinanti come prima fase potrebbe essere seguito da interventi a lungo termine.

All'interno del planning sugli interventi di bonifica va infatti sottolineata la necessità di considerare l'applicazione sinergica di diverse tecnologie di recupero, il cui impatto sull'ambiente sia il più basso possibile, oltre alla necessità di uno studio sito specifico, che contenga in sé informazioni sulla geospeziazione e sulla speciazione.

In Tabella 3.1 si riportano i principali processi impiegati per il recupero dei suoli contaminati.

Tipo di trattamento	Classi di inquinanti										
	VOC		SVOC		INOR		HC		EXPL		
	GW	S	GW	S	GW	S	GW	S	GW	S	
biorisanamento <i>in situ</i>	X	X						X	X	X	X
biorisanamento <i>ex situ</i>	X	X						X	X	X	X
<i>phytoremediation</i>					X	X					
<i>soil-flushing</i>	X	X		X	X	X					
ossidazione chimica	X	X	X	X			X	X			
lavaggio del suolo			X				X	X	X	X	X
desorbimento termico	X	X	X	X				X	X	X	X
vetrificazione	X	X									

VOC=Composti organici volatili; SVOC=Composti organici semi-volatili; INOR=Composti inorganici; HC=Idrocarburi; EXPL=Esplosivi.

Tabella 3.1: Applicabilità di alcune tecniche di trattamento dei suoli (S) e delle acque sotterranee (GW) alle diverse classi di contaminanti

3.2 TECNICHE IN SITU ED EX-SITU

Le tecniche di intervento sui sedimenti contaminati possono essere classificate come in situ ed ex situ.

Le tecnologie di intervento in situ prevedono il trattamento o il semplice confinamento dei sedimenti senza rimozione di questi dal sito stesso.

Le tecniche di tipo ex situ, invece, prevedono un preliminare intervento di dragaggio dei sedimenti, seguito da una eventuale fase di trattamento per la rimozione dei contaminanti in impianto fisso o mobile, e dal successivo avvio dei materiali a riutilizzo o a smaltimento in discarica controllata.

Ovviamente la scelta dei trattamenti ex situ è condizionata dalle caratteristiche dell'area, dalla disponibilità di spazi e risorse, dalle caratteristiche quali - quantitative dei sedimenti e dalla loro destinazione finale.

Dal momento che le operazioni di decontaminazione sono spesso associate alle attività di dragaggio di manutenzione, ma anche qualora esse abbiano esclusivamente finalità ambientali, risulta maggiormente

adottato un approccio di tipo ex situ, comprendente anche una fase di trattamento del sedimento dragato.

Occorre sempre tenere presente, inoltre, che l'applicazione di trattamenti di decontaminazione dei sedimenti, dà in generale luogo alla produzione di un insieme di flussi residuali di cui bisogna tener conto.

Le varie tecnologie sono mirate a ridurre la concentrazione, la mobilità e/o la tossicità dei contaminanti dei sedimenti per mezzo di trattamenti termici e chimico-fisici:

- degradazione (termica, chimica, biologica) dei contaminanti o conversione in forme meno tossiche;
- separazione o estrazione degli inquinanti dai sedimenti (estrazione con solventi e desorbimento termico);
- riduzione del volume di materiale contaminato per mezzo della separazione delle particelle pulite da quelle che hanno una maggiore affinità per i contaminanti;
- immobilizzazione fisico-chimica dei contaminanti presenti nel materiale dragato in modo che restino fissati alla matrice solida evitando perdite per volatilizzazione, erosione o altri percorsi.

3.3 TRATTAMENTI TERMICI

I trattamenti termici consentono di rimuovere, distruggere o immobilizzare un'ampia gamma di contaminanti organici ed inorganici presenti nei sedimenti.

Durante l'applicazione di un trattamento termico, i diversi contaminanti presenti nei sedimenti possono prendere parte ad una o più delle seguenti reazioni:

- volatilizzazione delle specie caratterizzate da elevata tensione di vapore;
- trasformazione in forme meno pericolose;
- intrappolamento all'interno della massa fluida.

In funzione della temperatura di processo, i trattamenti termici possono essere classificati in:

- trattamenti di separazione dei contaminanti (desorbimento);

- trattamenti di termodistruzione (incenerimento, pirolisi, gassificazione, ossidazione ad alta pressione);
- trattamenti di immobilizzazione dei contaminanti (vetrificazione, termodistruzione al plasma).

3.4 TRATTAMENTI CHIMICO-FISICI

I trattamenti chimico-fisici possono essere distinti in processi di natura fisica, volti a favorire il trasferimento dei contaminanti dalla fase solida che costituisce il materiale ad una fase liquida o gassosa; e processi di natura chimica, che hanno in genere lo scopo di modificare la struttura chimica dei contaminanti riducendone la tossicità o favorendone la possibilità di separazione dalla matrice solida.

I trattamenti chimico-fisici sono generalmente applicati ex situ, sebbene siano stati sviluppati anche alcuni processi che possono essere applicati in situ. Tra questi ultimi si possono citare:

- neutralizzazione;
- precipitazione ;
- ossidazione;
- dechlorurazione.

Nel considerare la compatibilità dell'applicazione di trattamenti chimico-fisici in situ è necessario valutare se l'impiego di agenti chimici nel trattamento possa comportare a breve o a lungo termine impatti negativi sull'ambiente circostante. Per tali ragioni, le applicazioni di interventi in situ sono in genere limitati a casi in cui la zona interessata dalla contaminazione può essere confinata durante le operazioni di trattamento o isolata dal punto di vista idraulico dall'ambiente circostante.

I trattamenti ex situ comprendono invece:

- estrazione con solventi;
- lavaggio dei sedimenti;
- dealogenazione;
- ossidazione/riduzione;
- stabilizzazione/solidificazione.

3.4.1 Sediment washing

Il *sediment washing* è un processo di trattamento di tipo fisico-chimico nel quale il materiale contaminato viene sottoposto a lavaggio con agenti estraenti allo scopo di creare condizioni idonee alla mobilizzazione degli agenti inquinanti. Tipicamente viene realizzato ex situ, ma è facilmente applicabile on site con una notevole riduzione dei costi di trasporto del materiale contaminato. Tale processo è stato a lungo sperimentato per applicazioni a suoli contaminati, mentre risultano ad oggi noti relativamente pochi esempi di applicazione al caso dei sedimenti. Tuttavia, date le analogie dal punto di vista mineralogico tra suoli e sedimenti, è prevedibile che la gran parte dei trattamenti di lavaggio applicati ai suoli contaminati possano essere, eventualmente con opportune modifiche, estesi alla bonifica dei sedimenti.

L'applicabilità riguarda diversi tipi di contaminanti, da quelli organici agli inorganici e ai radionuclidi; spesso, solventi diversi o soluzioni di lavaggio a diverso pH e concentrazione sono utilizzati in catena così da poter aumentare l'efficienza del processo nella rimozione dei contaminanti. Il tipo di agenti estraenti utilizzati nei trattamenti di lavaggio varia in funzione della natura della contaminazione nonché delle modalità con le quali i diversi contaminanti si trovano legati al materiale solido. È noto infatti come il comportamento dei contaminanti all'interno della matrice di un suolo o di un sedimento sia strettamente connesso a fattori quali la composizione mineralogica, la presenza di sostanza organica (la quale può dar luogo a fenomeni di complessazione dei contaminanti), il pH, le condizioni redox, ecc.

È importante evidenziare anche che un trattamento di sediment washing permetterebbe non solo la diminuzione della concentrazione di contaminanti organici ed inorganici, ma anche la diminuzione dei reflui da smaltire, che prima di essere smaltiti potranno essere convogliati in apposito impianto dedicato, dove potranno essere sottoposti a depurazione e successivamente riutilizzati o smaltiti secondo i termini di legge.

I sedimenti trattati e lavati non sono privati completamente delle loro caratteristiche di sedimenti marini e da rifiuto possono essere considerati risorsa.

Considerato che i costi per ciascun trattamento vadano aumentati per tenere conto dei costi di dragaggio e di smaltimento in maniera consona dei reflui, il sediment washing risulta essere comunque competitivo in termini di costi e di rese rispetto ad altri trattamenti, con l'ulteriore vantaggio di non privare delle proprie caratteristiche i sedimenti

La tecnologia di soil washing è utilizzata con buona diffusione commerciale in Europa ed è stata definita dall'EPA come un metodo innovativo, tra gli altri, per bonificare e ridurre la contaminazione in grandi siti industrializzati (superfund mega sites).

3.4.2 Stabilizzazione/Solidificazione

I processi di immobilizzazione per stabilizzazione/solidificazione sono finalizzati a ridurre la mobilità degli inquinanti presenti nel sedimento, attraverso un'azione di fissazione chimico-fisica e strutturale del contaminante all'interno di una matrice inerte. Il processo più importante di perdita del contaminante su cui l'immobilizzazione agisce, è il percolamento (*leaching*) dal sito di stoccaggio.

I processi di immobilizzazione comprendono due fasi, così definite dall'EPA:

- stabilizzazione: insieme di tecniche che sono in grado di ridurre il potenziale pericoloso del sedimento attraverso la conversione dei contaminanti nella loro forma meno solubile, quindi, meno mobile e, in generale, meno tossica;
- solidificazione: insieme di tecniche che operano la trasformazione del sedimento in una massa solida ad alta integrità strutturale. Si ottiene, così, una riduzione sia della superficie di contatto tra sedimento ed acque di percolamento, sia della mobilità dell'inquinante nel sedimento per effetto della fissazione (chimica e fisica).

L'alterazione fisica migliora alcune proprietà "ingegneristiche" dei sedimenti come resistenza a compressione, capacità portante, resistenza ad erosione, durabilità e permeabilità e contribuisce a formare un materiale solido, che riduce l'accessibilità dei contaminanti all'acqua ed intrappola i solidi contaminati dentro una matrice molto stabile. Poiché molti contaminanti sono legati alla frazione particolata, la stabilizzazione fisica è un importante meccanismo di immobilizzazione

I processi di solidificazione contribuiscono anche a ridurre le perdite dei contaminanti, contenendo la fase acquosa libera (che contribuisce al percolamento iniziale dai materiali dragati stoccati) in un solido idratato.

La stabilizzazione chimica è l'alterazione della forma chimica del contaminante per renderlo resistente verso il percolamento in soluzione acquosa.

In tutti i processi di inertizzazione, si procede alla miscelazione del sedimento contaminato con i leganti in modo da produrre un blocco monolitico con elevata integrità strutturale. I reattivi impiegati differenziano i vari processi e possono essere di natura sia inorganica sia organica. In molti processi disponibili in commercio, durante il processo di solidificazione, sono aggiunti dei reagenti, in genere coperti da brevetto, per migliorare l'efficacia del processo o per colpire contaminanti specifici. In ogni caso, sono i leganti impiegati a determinare le caratteristiche dei processi e dei prodotti. In base al tipo di legante possiamo distinguere:

- a) processi di stabilizzazione/solidificazione con leganti idraulici a base di reagenti inorganici come pozzolane, cemento, calce, argilla o materiali a base silicea;
- b) processi di stabilizzazione/solidificazione a base di reagenti organici come materie termoplastiche, polimeri e composti microincapsulati.

I processi a base di reattivi organici, pur presentando grandi vantaggi quali elevato rendimento di fissazione, piccole quantità di reagenti richieste ed elevata densità del prodotto finale, trovano scarsa applicazione per motivi economici (i costi dei reagenti, delle apparecchiature e di energia sono maggiori di quelli relativi ai reagenti inorganici) e gestionali (utilizzo di manodopera specializzata a causa

della complessità del processo e delle tecnologie più sofisticate). I processi con reagenti inorganici, invece, grazie ai bassi costi dei reagenti e degli investimenti, alla semplice tecnologia ampiamente e alla facile realizzazione e gestione degli impianti, sono utilizzati in gran parte delle applicazioni.

3.4.3 Ossidazione Chimica

Per definizione, l'ossidazione chimica indica quei processi che prevedono l'aggiunta di reagenti chimici allo scopo di distruggere i contaminanti. Il processo consiste nella degradazione dei contaminanti usando sostanze con potenziale redox elevato.

Le reazioni di ossidazione distruggono o convertono i contaminanti in forme meno pericolose e meno tossiche, più stabili e/o degradabili biologicamente. La reazione di ossidazione riguarda il trasferimento di elettroni da un composto ad un altro, in particolare, un composto è ossidato (perde elettroni) e uno si riduce (acquista elettroni).

I processi di ossidazione chimica sono stati ampiamente usati per trattare le acque reflue; poiché queste tecniche si sono dimostrate efficaci, per la loro non selettività ed aggressività, con molti contaminanti, hanno ricevuto attenzioni crescenti anche come possibili trattamenti di suoli e sedimenti. Tali tecniche sono state sottoposte a prove di laboratorio per capirne le possibili interazioni con la matrice solida; in generale, sono richiesti dosaggi superiori rispetto alle acque, in quanto la sostanza organica ed inorganica (carbonati, ecc..) naturalmente presente nella matrice solida contribuisce al consumo delle specie ossidanti (per esempio, dei radicali OH).

La maggior parte dei contaminanti organici è adsorbita alla matrice solida, pertanto, diventa cruciale, per una rapida ed efficiente ossidazione, la dissoluzione (desorbimento) dei contaminanti nella fase acquosa: l'adsorbimento dei contaminanti organici alle particelle di suolo o sedimento diminuisce drasticamente il tasso di degradazione e rende i contaminanti inaccessibili alla degradazione. Il passaggio in soluzione

dei contaminanti dipende fortemente dalla loro affinità con l'acqua: per contaminanti solubili è possibile pensare ad un loro desorbimento dalla matrice solida esuccessivo passaggio in fase acquosa, mentre per contaminanti poco affini con l'acqua (PBC, IPA, ecc..) è necessario usare tecniche aggressive, in grado di ossidare anche la sostanza organicaadsorbita. Molti trattamenti tradizionali di ossidazione hanno mostrato tassi di rimozione molto bassi con molti contaminanti organici, come, per esempio, i composti organoclorurati. I trattamenti chimici, definitivi e parziali, possono essere suddivisi in processi che usano:

- semplici ossidanti (ad es. con Persolfato);
- combinazioni di più ossidanti AOP (Advanced Oxidation Processes);
- ossidazione foto-chimica (PCO).

Le condizioni che garantiscono il successo dell'applicazione delle tecnologie di ossidazione in situ possono essere così sintetizzate:

- efficacia della reazione di ossidazione e abilità di controllare lo svolgimento della reazione con i contaminanti;
- effettiva distribuzione dei reagenti nelle zone contaminate.

I vantaggi e gli svantaggi dell'ossidazione chimica in situ sono mostrati in Tabella 3.2

Vantaggi	Svantaggi
Elevata velocità di trattamento	Possibilità di reazioni incontrollate esotermiche con il reagente di Fenton
Semplicità di applicazione	Possibilità di formazione di composti intermedi tossici
Non necessita di escavazione del terreno contaminato	Un flusso eccessivo dei reagenti immessi può causare la mobilizzazione di contaminanti da porzioni dell'acquifero con possibilità di migrazione dei contaminanti al di fuori della zona di trattamento
Non produce residui e/o rifiuti	Comporta l'introduzione di reagenti chimici nell'ambiente
	Può risultare un trattamento costoso se le caratteristiche del sito non sono idonee (elevata percentuale di carbonati o bicarbonato per il Fenton e di materia organica nel suolo e/o nelle acque sotterranee)

Tabella 3.2 *Vantaggi e gli svantaggi dell'ossidazione chimica in situ*

3.4.4 Estrazione di vapore (Soil Vapor Extraction, SVE)

E' una tecnologia di bonifica *in situ*. Mediante pozzi o trincee viene introdotto nella zona insatura del terreno un flusso di aria, formando un gradiente di pressione. Le sostanze inquinanti a maggiore volatilità si trasferiscono nella fase vapore; il flusso di vapore è quindi estratto dal suolo e sottoposto a trattamento. Il flusso di aria introdotto porta aria pulita in contatto con il terreno contaminato insaturo; il contatto tra suolo contaminato e aria pulita modifica l'equilibrio chimico e induce i contaminanti volatili a volatilizzare nel flusso di vapore, rimuovendoli dal suolo in base ai seguenti meccanismi chimico-fisici:

- desorbimento dalla matrice solida e trasferimento nella fase vapore;
- trasferimento nel flusso di vapore dei componenti volatili già presenti nell'aria dei pori;
- volatilizzazione da un liquido organico presente in fase separata;
- volatilizzazione dei composti disciolti in fase acquosa.

L'estrazione del vapore dal suolo induce anche un'ossigenazione del sottosuolo, permettendo, in assenza di altri fattori limitanti, l'attivazione di processi biologici aerobici da parte della microflora autoctona.

La tecnologia di SVE è applicata con successo alla rimozione di una grande varietà di composti organici volatili (VOC) e semivolatili (SVOC), alogenati (cloroetano, cloroformio, cloruro di vinile, clorobenzene, diclorometano, dicloroetano, dicloroetilene, diclorobenzene, tricloroetilene, tetracloroetano, tetracloroetilene, piombotetraetile) e non (BTEX, fenoli, benzina). Nella configurazione più semplice il sistema è realizzato applicando il vuoto a pozzi di estrazione posti nella zona insatura del terreno, con fenestratura realizzata all'interno o in prossimità del volume di suolo contaminato; l'efficienza di rimozione aumenta inserendo nello schema operativo di base anche dei pozzi di insufflazione di aria, che facilitano l'induzione di un flusso di aria.

In Tabella 3.3 sono sintetizzati gli elementi da valutare per l'applicazione della tecnologia.

Condizioni di applicabilità al sito	Elementi necessari alla progettazione
Caratteristiche del sito:	Concentrazione iniziale dei contaminanti nel suolo e nella fase vapore
Permeabilità all'aria del suolo	Volume di suolo da trattare
Permeabilità intrinseca	Porosità efficace
Stratificazione ed omogeneità litologica	Presenza di strutture interrato
Profondità del livello di falda	Raggio di influenza di ogni pozzo
Umidità del suolo	Depressione da indurre alla testa del pozzo
Percentuale di sostanza organica naturale	Portata di insufflazione
Caratteristiche dei contaminanti	Portata di estrazione
Pressione di vapore	Impianto di trattamento dei vapori estratti
Punto di ebollizione	Limiti da rispettare per lo scarico in atmosfera
Costante di Henry	

Tabella 3.3 Elementi da valutare in fase progettuale per il SVE

La tecnica di estrazione del vapore dal suolo presenta i vantaggi e gli svantaggi mostrati in Tabella 3.4 .

Vantaggi	Svantaggi
Riduce efficacemente i contaminanti nella zona insatura e, in minor misura, anche il prodotto libero in galleggiamento	Difficilmente si raggiungono abbattimenti delle concentrazioni di contaminate superiori al 90%
Brevi tempi di trattamento (da alcuni mesi a un paio di anni, in dipendenza della concentrazioni iniziali e delle caratteristiche del sito)	È applicabile solo alla zona insatura del terreno
Le attrezzature sono facilmente installabili;	Non è applicabile per il trattamento di terreni contaminati da composti a bassa volatilità
Si possono trattare vaste aree senza interrompere le normali attività svolte sul sito e può essere trattato anche il terreno al di sotto di edifici esistenti	È fortemente influenzata dalle caratteristiche del sottosuolo trattato. Zone a bassa permeabilità, ad elevato contenuto organico o ricche di canali referenziali o fratture possono ridurre sostanzialmente l'efficacia complessiva di estrazione
Sono eliminati i rischi e i costi relativi al trasporto di notevoli quantità di suolo contaminato	Può richiedere alti costi per il trattamento dell'aria estratta
I costi sono contenuti, in particolar modo quando vengono trattate ampie zone di terreno	
Può essere utilizzata in associazione ad altre tecnologie di trattamento, come il bioventing e l'air sparging	

Tabella 3.4 Vantaggi e gli svantaggi dell'estrazione di vapore

3.4.5 Air sparging

L'air sparging è una tecnologia di bonifica *in situ*, basata sull'iniezione nell'acquifero contaminato di aria atmosferica in pressione. Le bolle d'aria, risalendo verso la superficie del terreno spostano l'acqua che riempie i pori della zona satura, promuovendo il passaggio dei contaminanti dalle fasi acquosa e solida del sottosuolo alla fase di vapore. L'aria arricchita nelle sostanze inquinanti risale fino al livello di falda e deve essere estratta con pozzi di estrazione, così come nel SVE.

La pressione da applicare all'aria insufflata per spostare l'acqua è quella necessaria a vincere la resistenza del suolo al flusso di aria, funzione

dell'altezza della colonna di acqua e della permeabilità all'aria del suolo. Quando questo valore di pressione è raggiunto l'aria entra nei pori del suolo, sposta l'acqua e risale fino alla zona insatura. Il passaggio in aria avviene per strippaggio e volatilizzazione dei contaminanti a maggiore volatilizzazione presenti in soluzione o assorbiti alle fasi solide dell'acquifero o presenti nei pori; a questi processi principali si associa la stimolazione dei processi aerobici di biodegradazione delle sostanze organiche inquinanti presenti. Il passaggio nella fase aeriforme è governato da processi chimico-fisici, quali:

- trasferimento in fase aereoforme per strippaggio dei composti organici volatili dissolti in acqua;
- volatilizzazione dei contaminanti dissolti in acqua o assorbiti alla matrice solida al di sotto del livello di falda e nella frangia capillare;
- volatilizzazione di liquidi organici presenti nell'acquifero nei pori o in fase separata in galleggiamento.

La capacità di strippaggio in fase aeriforme di una sostanza assorbita sulle fasi solide del suolo è funzione della sua pressione di vapore e del valore della costante di Henry.

L'air sparging è applicabile con successo a composti volatili e semivolatili e può quindi essere applicata ai solventi aromatici, alla maggior parte degli idrocarburi e dei solventi aromatici, alla maggior parte degli idrocarburi e dei solventi clorurati.

In Tabella 3.5 sono sintetizzati gli elementi da valutare per l'applicazione della tecnologia.

Condizioni di applicabilità al sito	Elementi necessari alla progettazione
Caratteristiche del sottosuolo:	Presenza di surmatante
Condizioni di porosità e permeabilità all'aria, sia della zona satura che dello spessore insaturo	Raggio di influenza di ogni pozzo
Struttura del suolo e stratificazione	Portata di aria insufflata
Tipo do acquifero	Pressione di iniezione dell'aria
Caratteristiche dei contaminanti	Volume della zona da trattare
Pressione di vapore	Profondità di iniezione dell'aria
Punto di ebollizione	Limiti dei manufatti, impianti ed edifici
Costante di Henry	Limiti di concentrazione per lo scarico in atmosfera
Solubilità	Obiettivo di bonifica
Concentrazione dei contaminanti	

Tabella 3.5 Vantaggi e gli svantaggi dell'estrazione di vapore

L'Air Sparcing presenta i vantaggi e gli svantaggi mostrati in Tabella 3.6

Vantaggi	Svantaggi
Utilizza apparecchiature di semplice installazione Consente il trattamento in situ della falda non comporta problematiche di trattamento, stoccaggio o scarico di acque sotterranee Apportando ossigeno, promuove i processi di biodegradazione naturale aerobici Consente un'implementazione con minimo disturbo per le operazioni in sito È di breve durata (da 1 a 5 anni in condizioni ottimali) Consente l'utilizzo contemporaneo di altre tecnologie La sua efficacia può aumentare in associazione con altre tecnologie come l'estrazione di vapore dal suolo	Non può essere applicata in terreni con permeabilità inferiore a 10-3 cm/s Non può essere impiegata, in prima approssimazione, se esiste prodotto in fase libera sulla falda (in tal caso tale prodotto deve essere prima rimosso) Non può essere usata in falde confinate In presenza di stratificazione e forte eterogeneità del sottosuolo saturo può essere inefficace o generare l'allargamento del pennacchio Richiede l'esecuzione di accurate prove pilota per valutare il controllo dei vapori generati e gli effetti della loro migrazione Le infrastrutture presenti nel sito possono essere danneggiate dalla presenza di vapori provenienti dall'impianto di insufflazione: è necessario considerare le azioni di messa in sicurezza

Tabella 3.6 Vantaggi e gli svantaggi dell'estrazione di vapore

3.4.6 Barriere permeabili reattive

Le barriere reattive possono essere impiegate negli interventi di bonifica, bonifica con misure di sicurezza e messa in sicurezza permanente per il trattamento in situ delle acque sotterranee contaminate.

Nella sua forma più semplice una barriera permeabile reattiva (PRB) consiste in una zona di trattamento, costituita da materiale reattivo, installata nel sottosuolo in modo da intercettare il pennacchio contaminato. Quando il flusso contaminato attraversa la barriera, viene in contatto con il materiale reattivo che ne costituisce il riempimento. Le reazioni indotte dal substrato reattivo possono essere la degradazione o l'adsorbimento alla superficie del solido, con conseguente sottrazione dei contaminanti dalla fase liquida mobile.

In base alla tipologia del materiale reattivo, le sostanze contaminanti presenti in fase liquida vengono degradate per via chimica o microbiologica; la degradazione può essere completa o dare origine a prodotti intermedi a tossicità diversa dai composti iniziali (Boni et al 2007).

Nel caso di degradazione chimica, il materiale reattivo può essere costituito da ferro granulare, anche in combinazione con altri materiali solidi quali sabbia silicea. Le reazioni principali di degradazione possono

essere accompagnate da adsorbimento o precipitazione dei composti organici e inorganici in soluzione alla superficie del materiale solido che costituisce la barriera. Queste reazioni devono essere attentamente considerate e monitorate nel tempo poiché possono modificare la reattività del materiale. Nel caso in cui si intenda attivare l'adsorbimento come meccanismo principale di riduzione della concentrazione dei contaminanti, il materiale di riempimento della barriera reattiva può essere costituito da carboni attivi, efficaci soprattutto per i composti organici apolari, zeoliti, naturali o artificiali.

Le configurazioni planimetriche usualmente impiegate sono quelle di:

- barriera continua: consiste in una cella che contiene il materiale reattivo, posizionata in modo da intercettare il pennacchio contaminato in tutta la sua ampiezza;
- funnel and gate (Figura 3.1): comprende una sezione a bassa permeabilità (tunnel), generalmente costituita da uno o più diaframmi plastici (ad es. cemento-bentonite) che ha la funzione di convogliare il flusso contaminato verso la sezione permeabile (gate), costituita dalla trincea contenente il materiale reattivo. Questa configurazione permette una maggiore efficacia di trattamento nei casi in cui il pennacchio contaminato è particolarmente esteso o il terreno che costituisce l'acquifero in cui si ha il flusso contaminato è molto eterogeneo.

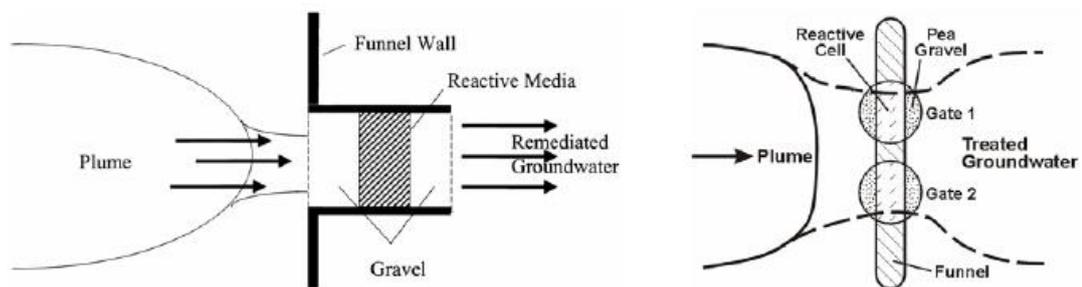


Figura 3.1 Configurazione di una PRB funnel and gate (cella reattiva singola e celle reattive multiple)

Dopo aver ottenuto le informazioni riguardanti le caratteristiche idrogeologiche del sito, la natura e l'estensione della contaminazione, occorre scegliere il materiale reattivo costituente la cella di reazione; tale scelta deve essere operata in base alle seguenti considerazioni:

- reattività: si preferiscono mezzi reattivi che assicurano maggiori velocità di degradazione e quindi un minore tempo di residenza nella zona di trattamento;
- stabilità: la capacità di un mezzo reattivo di mantenere inalterate nel tempo le caratteristiche di reattività, per assicurare una efficienza di trattamento a lungo termine;
- disponibilità e costi;
- permeabilità: la granulometria del mezzo deve essere tale da assicurare un tempo di residenza sufficiente per la degradazione delle sostanze inquinanti; le condizioni di permeabilità di progetto devono mantenersi nel tempo;
- compatibilità ambientale: il mezzo reattivo impiegato non dovrebbe produrre residui dannosi (ossidi, idrossidi, carbonati, ecc.)

I materiali reattivi attualmente impiegati sono:

- metalli in forma granulare (FeO, CuO, AlO, MgO, SnO, ZnO, MnO);
- ferro granulare con ammendanti (FeO + pirite, calcopirite, zolfo);
- complessi bimetallici (Fe-Pd, Fe-Cu);
- iron foam;
- ferro colloidale;
- composti contenenti ferro (FeS, FeS₂);
- carboni attivi;
- zeoliti;
- materiali calcarei;
- miscele di materiali solidi con funzione di supporto alla crescita batterica.

Le barriere permeabili realizzate con diversi materiali reattivi sono state impiegate per il trattamento *in situ* di acque contaminate da un'ampia gamma di contaminanti, quali:

- solventi, tra cui TCE, PCE e cloruro di vinile;
- idrocarburi aromatici (BTEX);
- cromo esavalente;
- Ni, Pb, Cd, As, Cu, Zn;
- Solfati e fosfati ;
- DDT ;

- Composti nitroaromatici.

In Tabella 3.7 sono sintetizzati gli elementi da valutare per l'applicazione della tecnologia.

Condizioni di applicabilità al sito	Elementi necessari alla progettazione
Scavabilità del terreno	Scelta della configurazione
Natura e tipologia della contaminazione	Scelta del mezzo reattivo e caratteristiche di efficienza nel tempo
Estensione, profondità, direzione e velocità di flusso del pennacchio contaminato	Modellazione del flusso sotterraneo senza e con l'elemento permeabile
Presenza, profondità e caratteristiche dello strato a bassa permeabilità	Permeabilità e spessore della zona reattiva:
Possibilità di smaltimento del terreno di risulta della operazioni di scavo e dei materiali reattivi esausti	tempo di residenza
	Profondità di installazione
	Immorsamento della barriera in un substrato a bassa permeabilità

Tabella 3.7 Elementi da valutare in sede progettuale per le PRBs

3.4.7 Elettrocinesi

L'elettrocinesi è una delle tecnologie di risanamento dei suoli contaminati più innovative e di relativamente recente applicazione, e si dimostra particolarmente efficace per la rimozione di metalli pesanti, contaminanti organici e radionuclidi da suoli a grana fine, poco permeabili all'aria e all'acqua, per i quali le tecniche tradizionali risultano inefficaci.

Tale tecnica, attraverso l'applicazione di un campo elettrico tramite degli elettrodi infissi nel terreno, induce un flusso di acqua, particelle cariche e ioni a muoversi all'interno del suolo o del sedimento, anche se caratterizzato da bassa permeabilità.

I meccanismi attraverso i quali avviene la migrazione dell'acqua e dei contaminanti verso gli elettrodi sono essenzialmente tre: elettromigrazione, elettrosmosi e elettroforesi.

- l'elettromigrazione è il trasporto di specie ioniche presenti in soluzione verso gli elettrodi;
- l'elettrosmosi è il flusso di acqua attraverso il suolo o sedimento generalmente verso il catodo;
- l'elettroforesi è il trasporto di particelle e colloidali carichi sotto l'influenza del campo elettrico (Acar et al.,1993).

Dopo che i contaminanti sono stati trasportati verso l'elettrodo, questi vengono rimossi congiuntamente alla soluzione, la quale deve essere

pertanto avviata al trattamento. Tale approccio risulta il più seguito quando i contaminanti sono metalli pesanti. La rimozione dei contaminanti dalla soluzione presente agli elettrodi può comunque essere effettuata in diversi modi: estraendo la soluzione mediante pompe, e avviando la stessa su resine a scambio ionico; mediante processi di elettrodeposizione agli elettrodi e per galvanostegia.

Il trattamento di elettrocinesi può essere effettuato in situ, mediante impiego di barriere attive e facendo permeare il flusso elettroosmotico attraverso una zona di trattamento collocata tra i due elettrodi, e per sfruttare al massimo la reattività della zona di trattamento il flusso può essere regolarmente invertito scambiando la polarità degli elettrodi. Questo tipo di approccio è usato più frequentemente per contaminanti organici.

I tipi di contaminanti trattabili mediante elettrocinesi sono i metalli pesanti, gli anioni (nitrati, solfati, cianuri), sostanze organiche quali acido acetico, i fenoli, DNAPL, nonché benzine, gasolio, kerosene, oli lubrificanti, idrocarburi alogenati, composti organici non alogenati, IPA, radionuclidi (Cs137, Sr90, Co60, Ur), e sostanze esplosive.

3.4.8 Flottazione

La flottazione è una tecnica mutuata da processi per il trattamento dei minerali e applicata al risanamento di sedimenti o suoli contaminati.

Per separare il solido dal liquido, un fluido (in genere un gas e, in particolare, aria) viene fatto passare, con un moto dal basso verso l'alto, attraverso la torbida: le particelle idrofobe tendono a legarsi alle bolle d'aria e sono trasportate via dalle bolle stesse. Per contro le particelle idrofile non risentono del passaggio delle bolle d'aria. L'aggiunta di additivi all'acqua può potenziare le caratteristiche delle particelle evidenziando la loro idrofobicità o idrofilicità.

Diversi fattori possono essere isolati come responsabile di differenti efficienze di rimozione: la distribuzione del metallo nelle differenti fasi geochimiche, la ripartizione dei metalli nelle diverse frazioni granulometriche e la presenza di materia organica (acidi umici).

Le tecniche di estrazione sequenziale dei metalli possono aiutare per selezionare la procedura di flottazione più adeguata, infatti i processi di flottazione vengono spesso anticipati da un pretrattamento chimico al fine di trasferire i metalli pesanti associati alle diverse specie chimiche (ossidi, minerali argillosi, materia organica...) ad una unica forma chimica altamente flottabile (Vanthuyne et al., 2003).

La flottazione applicata in scala reale è spesso combinata con altri processi di separazione fisica, ad esempio trattamenti con idrocycloni, e viene usata come una tecnica dedicata alla più piccola frazione sabbiosa (Mosmans et al., 1999).

3.5 TRATTAMENTI BIOLOGICI

Nei trattamenti biologici *in situ* rientrano le seguenti tipologie realizzative

- iniezione diretta di nutrienti, di accettori di elettroni e di donatori di elettroni;
- bioventing/biosparging;
- ricircolo delle acque sotterranee;
- biobarriere permeabili reattive.

I trattamenti *ex situ* comprendono

- biopile;
- landfarming;
- compostaggio;
- bioreattori in fase solida e semisolida

In Tabella 3.7 sono sintetizzati modalità operative, vantaggi e limiti delle tecnologie *in situ*

Tecnica	Finalità	Elementi progettuali
Bioventilazione	Favorire la biodegradazione nella zona insatura; trattare i contaminanti assorbiti al suolo nella zona vadosa	Per il trattamento delle acque sotterranee deve essere accoppiata ad altre tecnologie. Valutare la necessità di immissione di reagenti
Biosparging	Favorire la degradazione nell'acquifero; trattare i contaminanti assorbiti al suolo dell'acquifero e dissolti nella falda	Valutare la profondità della fenestrazione e la necessità di pozzi di estrazione Valutare la necessità di immettere reagenti
Biobarriere permeabili reattive	Contenere il pennacchio contaminato; trattare le acque sotterranee	Valutare la dimensione della barriera per definire quale porzione del pennacchio è intercettata
Iniezione diretta	Favorire la biodegradazione dei contaminanti nel suolo e nelle acque sotterranee. Possono essere aggiunti reagenti che favoriscono sia la biodegradazione aerobica che la dechlorurazione riduttiva	Devono essere valutate le condizioni per la dispersione dei reagenti nell'acquifero e per il controllo del flusso di acque arricchite L'immissione dei reagenti deve essere approvata
Ricircolo delle acque sotterranee	Contenere il pennacchio delle acque contaminate e favorire la biodegradazione dei composti dissolti	La reimmissione dell'acqua deve essere autorizzata; le fenestrature dei pozzi possono otturarsi riducendo l'efficienza; il trattamento esterno deve essere progettato

Tabella 3.7: Finalità ed elementi progettuali di alcuni trattamenti biologici in situ

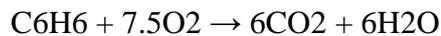
Con il termine *bioremediation* si intende l'insieme dei trattamenti nel quale processi biologici sono utilizzati per degradare o trasformare i contaminanti in forme non tossiche o in ogni caso meno tossiche di quelle di partenza (Adriano D.C. et al 1999) La degradazione di sostanze naturali nei suoli e nei sedimenti fornisce il cibo necessario allo sviluppo della popolazione microbica in tali mezzi, le tecnologie di *bioremediation* sfruttano questi processi naturali per incrementare la produzione enzimatica e la crescita microbica, necessarie per convertire i contaminanti in prodotti finali non tossici. La struttura chimico-fisica dei composti organici influenza l'abilità dei microrganismi ad utilizzarli come fonte di cibo.

La biodegradazione può avvenire sia per via aerobica che per via anaerobica. I processi aerobici generalmente procedono più velocemente e danno luogo ad un'ossidazione più completa rispetto a quelli anaerobici. Alcuni composti (ad es: PCB con maggior numero di molecole di cloro) però possono essere degradati solo da microrganismi anaerobici. La degradazione per via aerobica si è dimostrata la più

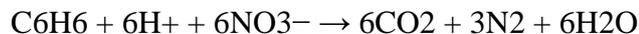
efficace nella riduzione dei contaminanti alifatici (ad es: esano) e degli idrocarburi aromatici del petrolio (ad es: benzene, naftaline) tipicamente presenti nelle benzine e nei combustibili diesel (El Fantroussi *et al.*, 2006). La degradazione per via anossica, anaerobica e cometabolica, invece, è frequentemente applicata per il trattamento di sedimenti contaminati da composti clorurati.

Anche se le comunità naturali di microrganismi dimostrano estrema versatilità nell'attivazione della biodegradazione, essendo attive in habitat e condizioni molto differenti, si individuano quattro classi principali di reazione, cioè percorsi metabolici

ossidazione aerobica. Avviene in presenza di ossigeno, che funge da accettore finale di elettroni; a seguito di tale processo, nel sottosuolo si assiste ad una diminuzione della concentrazione di ossigeno e ad un aumento della concentrazione di anidride carbonica. Ad esempio, per il benzene si ha:



ossidazione anaerobica. In carenza di ossigeno, altri composti possono fungere da accettori di elettroni, rendendosi disponibili al modificarsi del potenziale di ossidoriduzione del sottosuolo. Le reazioni coinvolgono in sequenza, al diminuire dell'ORP, ossigeno, nitrati, manganese (IV), ferro(III), solfati e anidride carbonica. Per il benzene, nel caso in cui avvenga simultaneamente la reazione di denitrificazione, si ha:



declorazione riduttiva anaerobica. Comporta la sostituzione di un atomo di cloro con un atomo di idrogeno e può essere operata mediante processi diretti o di cometabolismo. Il composto alogenato funge da accettore di elettroni. Questo trattamento viene impiegato in particolare per composti ad elevato grado di sostituzione, quali PCE, TCE e DCE (i composti meno clorurati, come il cloruro di vinile, possono essere degradati attraverso processi aerobici di ossidazione). Ad esempio, la degradazione del PCE procede per successive reazioni di sostituzione di

un atomo di cloro con idrogeno fino alla formazione di cloruro di vinile ed etilene

cometabolismo. In questo processo un composto viene degradato da un enzima prodotto da organismi impegnati in altre reazioni e la degradazione del composto inquinante è considerato un evento fortuito, da cui i microrganismi non traggono energia.

Al fine di stimolare l'attività dei microrganismi è possibile effettuare una biostimolazione, che consiste nell'aggiunta di nutrienti, quali azoto e fosforo, di accettori di elettroni, come

l'ossigeno, per le reazioni aerobiche, o di donatori di elettroni, quali metano, lattato, per le reazioni di riduzione.

Nella bioaugmentation invece microrganismi esogeni all'ambiente del sito contaminato sono aggiunti per stimolare i processi di biodegradazione. I microrganismi possono essere selezionati da popolazioni già presenti nel sito, dopo aver arricchito la biomassa in reattori di laboratorio o di campo, oppure possono essere ottenute da varietà isolate in laboratorio da batteri noti per la capacità di degradare specifici composti (Alexander M et al 1994).

L'obiettivo della progettazione di sistemi di biorisanamento sia *in situ* che *ex situ* consiste nel creare le condizioni fisiche adatte allo sviluppo dei microrganismi, quali temperatura ed umidità, fornire adeguate quantità di reagenti ed ammendanti per favorire l'attacco microbico.

La gamma dei contaminanti a cui è possibile applicare i trattamenti di biorisanamento è

molto estesa; in Tabella 3.8 viene mostrata una prima indicazione della facilità di degradazione di alcune classi di composti.

Classe di composti	Facilità di biodegradazione
Composti monocromatici (BTEX, alcoli, fenoli, ammine)	Molto facile
Idrocarburi alifatici fino a C15	Molto facile
Idrocarburi alifatici C12-C20	Moderatamente facile
Idrocarburi alifatici > C20	Moderatamente facile
Idrocarburi monoclorurati	Moderatamente facile
Idrocarburi policlorurati	Moderatamente facile
Idrocarburi policromatici (IPA)	Difficile
PCB	Difficile
Pesticidi	Difficile

Tabella 3.8 Biodegradabilità di alcuni contaminanti organici

Uno dei principali vantaggi della *bioremediation* è che le caratteristiche fisiche e chimiche di base dei sedimenti trattati sono del tutto analoghe a quelle dei sedimenti in alimentazione, consentendo un'ampia gamma di possibilità di reimpiego per il materiale trattato.

Infatti la struttura molecolare e le caratteristiche chimico-fisiche dei contaminanti governano l'attivazione e la cinetica della biodegradazione e quindi la possibilità di realizzare l'intervento di bonifica in un tempo ragionevole. Le caratteristiche chimico-fisiche dei contaminanti e la loro ripartizione nelle diverse matrici ambientali condizionano direttamente l'applicabilità dell'intervento; in particolare i principali parametri da considerare nello studio delle caratteristiche chimico-fisiche dei contaminanti da sottoporre al trattamento di biorisanamento sono: struttura chimica, distribuzione dei contaminanti tra le fasi del sottosuolo, concentrazione e tossicità, pressione di vapore, costante di Henry, punto di ebollizione

L'utilizzo di processi di tipo biologico è considerato un sistema efficiente ed economicamente conveniente per il trattamento di sedimenti contaminati.

La degradazione biologica può essere mediata anche dalle piante (*phytoremediation*). Esistono, infatti, diverse tipologie di piante in grado di accumulare e/o degradare i contaminanti. I parametri chiave che determinano l'efficacia/efficienza di un trattamento di tipo biologico sono:

- la conducibilità idraulica dei sedimenti che controlla la distribuzione di ossigeno e nutrienti;
- la biodegradabilità dei contaminanti che determina la velocità e l'efficacia di degradazione degli stessi da parte dei microrganismi;
- l'ubicazione della contaminazione all'interno degli strati di sedimenti.

I trattamenti di tipo biologico sono generalmente più efficaci in mezzi a permeabilità medio-alta, ma, in alcuni casi, in particolare per la degradazione anaerobica e/o anossica, si possono ottenere buoni risultati anche in sedimenti meno permeabili di matrice argillosa o limosa. In generale in corrispondenza di una granulometria più fine saranno richiesti tempi di trattamento più lunghi.

La biodegradabilità di un contaminante rappresenta la sua capacità di essere metabolizzato (o cometabolizzato) da microrganismi ed è condizionata dalla struttura e dalle caratteristiche fisico chimiche del contaminante stesso (ad es: solubilità in acqua, coefficiente di partizione ottanolo/acqua, ecc.). I composti organici altamente solubili con basso peso molecolare tenderanno ad essere degradati più rapidamente dei composti poco solubili ad elevato peso molecolare.

La bassa solubilità in acqua dei composti maggiormente complessi li rende, infatti, meno biodisponibili ai microrganismi. Di conseguenza le molecole più grandi e più complesse (ad es: PCE, TCE, ecc) possono essere degradate più lentamente o, addirittura, essere recalcitranti alla degradazione per via biologica.

La profondità alla quale si trova la contaminazione all'interno del sedimento, è un altro fattore limitante dell'efficienza/efficacia di trattamento. In caso di degradazione per via aerobica, l'ossigeno può reagire con il Fe disciolto nella fase liquida del sedimento (Fe(II)) e formare precipitati insolubili (ossidi di Ferro). Questi precipitati possono quindi depositarsi nelle porosità riducendo sensibilmente la permeabilità del sedimento. Anche valori estremi di pH (inferiori a 5 o superiori a 10) sono generalmente poco favorevoli allo sviluppo dell'attività microbica.

Tipicamente, l'attività microbica ottimale si ha in condizioni di pH prossime alla neutralità (range 6-8), anche se il pH ottimale per l'attività microbica è sito-specifico. Poiché i microrganismi indigeni hanno una spiccata capacità di adattamento alle condizioni naturali, è possibile che aggiustamenti artificiali di pH, anche di una o due unità verso la condizione neutrale, possano portare ad una complessiva inibizione dell'attività biologica.

L'apporto di nutrienti per mantenere un'adeguata popolazione batterica può rendersi inutile se i sedimenti contengono una quantità adeguata di sodio e potassio. L'apporto di donatori di elettroni (ad es: glucosio o metano) o accettori terminali di elettroni (ad es: ossigeno o perossido di idrogeno), l'aggiunta di tensioattivi per incrementare la biodisponibilità dei contaminanti sono forme di biostimolazione dell'attività microbica.

In alcuni casi i microrganismi autoctoni di un sito contaminato possono non essere in grado di degradare e mineralizzare in modo completo i contaminanti a causa della loro scarsa numerosità o della scarsa specificità per alcuni contaminanti. Infatti, è frequente il caso in cui il contaminante è costituito in realtà da una miscela di contaminanti che può essere degradata solo da una combinazione di microrganismi (“consorzio”). In tali casi il trattamento biologico può richiedere studi in microcosmo.

3.5.1 Bioventilazione

La bioventilazione è un trattamento biologico *in situ*, che stimola ed ottimizza i processi spontanei di biodegradazione aerobica, apportando aria e ossigeno ai microrganismi autoctoni della zona insatura del terreno. Nel caso in cui l'insufflazione di aria sia effettuata nello strato saturo, la tecnologia è conosciuta come biosparging. L'obiettivo della bioventilazione *in situ* e del biosparging non è la volatilizzazione dei contaminanti, come nel caso del soil vapor extraction o dell'air sparging, ma l'ottimizzazione dei processi di biodegradazione aerobica dei composti organici nei quali l'ossigeno funge da accettore finale di elettroni. Per tal motivo il flusso di aria è inferiore a quello necessario per la volatilizzazione e lo stripping.

Tutti i composti biodegradabili in condizioni aerobiche possono essere potenzialmente rimossi mediante l'applicazione della bioventilazione *in situ*. Uno dei parametri più significativi per l'individuazione dei composti adatti ad essere trattati mediante tale tecnica è la volatilità. In generale, composti con bassa pressione di vapore ($<10^{-3}$ atm) non possono essere rimossi facilmente per volatilizzazione, ma possono essere biodegradati aerobicamente, mentre composti con pressione di vapore superiore ad 1 atm volatilizzano troppo rapidamente per poter essere degradati. Composti con pressioni di vapore intermedie possono essere rimossi attraverso sia biodegradazione che volatilizzazione.

Questa tecnologia di bonifica è generalmente utilizzata per composti petroliferi e idrocarburi (benzina, oli combustibili, oli lubrificanti,

gasolio, IPA), composti organici alogenati (PCB, cloruro di metilene, cloruro di vinile, tricloroetilene) e altri composti organici (fenoli, pentaclorofenoli, chetoni, alcoli).

Il sistema di bioventilazione prevede la realizzazione di uno o più pozzi di iniezione e/o di estrazione dell'aria, fenestrati nella zona insatura (nella zona satura nel caso di biosparging), in corrispondenza del volume del terreno da trattare, il cui flusso di aria garantisca la disponibilità di ossigeno per l'ottimizzazione dei processi aerobici di biodegradazione. Occorre ottimizzare la fornitura di ossigeno ai batteri e minimizzare i rischi di volatilizzazione, insufflando in zona vadosa basse portate di aria e disponendo i pozzi di immissione secondo la condizione planimetrica ideale per massimizzare il tempo di residenza dell'aria nel terreno inquinato. Come regola generale, l'aria dovrebbe essere scambiata ogni 1 o 2 giorni nel volume di suolo contaminato. L'aria può essere fornita in maniera continua o intermittente mediante insufflazione e/o estrazione ma comunque a basse portate (2÷14 m³/h).

Le principali caratteristiche che condizionano l'applicabilità della bioventilazione *in situ* sono le proprietà del suolo, le caratteristiche dei contaminanti e della flora microbica e i parametri ambientali che ne influenzano l'attività, come mostrato in Tabella 3.9.

Condizioni di applicabilità al sito	Elementi necessari alla progettazione
Caratteristiche del sito: permeabilità del suolo e geomorfologia profondità e fluttuazione della falda	Raggio di influenza Pressione alla testata del pozzo Portata di aria
Caratteristiche dei contaminanti: struttura chimica e biodegradabilità concentrazione e tossicità pressione di vapore punto di ebollizione costante di Henry ripartizione dei contaminanti	Volume di suolo Concentrazione di contaminanti in fase di vapore Concentrazione finale dei contaminanti Limiti da manufatti, impianti, edifici Porosità efficace Portata di estrazione
Microflora: presenza sufficiente di microflora donatori di elettroni pH potenziale redox temperatura nutrienti biodisponibilità	

Tabella 3.9 : Elementi da valutare in sede progettuale per interventi di bioventing

La concentrazione iniziale dei contaminanti nella fase di vapore è importante per considerare l'opportunità di post-trattamento dei vapori estratti. Essa può essere misurata attraverso prove pilota o stimata effettuando test di misura dei gas del suolo. E' necessario, in fase di progettazione, considerare, oltre ai limiti da raggiungere nelle matrici suolo e acqua, i limiti di legge imposti allo scarico in atmosfera e quindi l'efficacia dei sistemi di post-trattamento delle emissioni gassose.

In Tabella 3.10 sono illustrati i principali vantaggi e svantaggi della bioventilazione.

Vantaggi	Svantaggi
Non richiede escavazione del terreno	Potrebbe non essere applicabile a terreni con concentrazioni elevate di inquinanti
È semplice da realizzare, non richiedendo apparecchiature particolarmente specializzate	Non è applicabile in terreni a bassa permeabilità
Crea un disturbo minimo al sito	Può portare alla formazione di intermedi di reazione sconosciuti o non biodegradabili
Può essere applicata anche in presenza di edifici	
Può essere abbinata ad altre tecnologie, quali soil vapor extraction e air sparging	

Tabella 3.10: *Vantaggi e svantaggi del bioventing*

3.5.2 Biobarriere reattive

Le biobarriere reattive, o barriere biologiche, sono interventi di bonifica *in situ*, che riducono la concentrazione delle sostanze inquinanti nelle acque di falda. Una biobarriera è costituita da una zona di trattamento, formata nel sottosuolo mediante aggiunta di microrganismi, di nutrienti e/o di reattivi che favoriscono lo sviluppo *in situ* dei batteri in grado di degradare i contaminanti organici. La biobarriera è realizzata in modo da intercettare il pennacchio contaminato: quando il flusso delle acque sotterranee attraversa la barriera, le sostanze contaminanti subiscono processi biochimici di degradazione. Tale sistema non rimuove la sorgente di contaminazione, ma è inteso come controllo della migrazione nelle acque di falda e come processo di disinquinamento delle acque sotterranee. Questa tecnologia può utilizzare anche il principio della bioaugmentation: colture di microrganismi isolati in laboratorio da suoli contaminati possono essere aggiunte ad acque sotterranee per attivare o accelerare la degradazione di selezionati contaminanti organici.

L'elemento reattivo è realizzato nella direzione perpendicolare al flusso delle acque sotterranee; la biobarriera può essere realizzata scavando il suolo e utilizzando, quale riempimento, materiale misto con elevata attività biologica. Il riempimento è effettuato con materiale grossolano, quali ciottoli o pietre frantumate, a cui è aggiunto materiale organico; sulla superficie del materiale grossolano si ha la crescita del biofilm, con il notevole vantaggio di immobilizzare i batteri. Il materiale di sostegno della crescita microbica può essere costituito anche da materiale a maggiore capacità assorbente, quali carbone attivo, biglie di materiale polimerico.

Questa tecnologia è stata applicata per la degradazione degli idrocarburi di origine petrolifera e i solventi aromatici (BTEX). E' stata recentemente applicata anche per la degradazione del MtBE, del ter-butil alcol (TBA) ed altri eteri ossigenati, accoppiata all'immissione di ossigeno. E' stata dimostrata l'efficienza delle biobarriere anche per la dechlorurazione riduttiva di PCE, TCE, DCE.

L'efficienza della biobarriera dipende da:

- capacità di adattamento e sviluppo dei batteri immessi nel suolo o della flora batterica di cui si stimola lo sviluppo con il materiale bioreattivo;
- omogeneità di distribuzione dell'ossigeno gassoso o degli altri reattivi;
- capacità del sistema di intercettare il pennacchio contaminato;
- concentrazione iniziale dei contaminanti e condizioni favorevoli nelle acque di falda a sostenere i processi degradativi.

La progettazione di una barriera reattiva deve essere preceduta da una approfondita indagine geologica e idrogeologica per la raccolta dei dati riguardanti il terreno, il regime idraulico sotterraneo, la natura della contaminazione e l'estensione del pennacchio contaminato. A tale scopo sono da determinare:

- natura, grado ed estensione della contaminazione delle acque sotterranee da trattare e degli acquiferi principali in cui verranno effettuate le operazioni di scavo;
- profondità della contaminazione nel volume delle acque sotterranee;
- livello della falda superficiale e degli acquiferi principali ed escursione della falda

Superficiale • gradiente idraulico e direzione del flusso.

Devono inoltre essere determinate le caratteristiche chimiche delle acque sotterranee per valutare la possibilità che l'ambiente sotterraneo sostenga i processi di degradazione biologica: pH, temperatura, ORP, ossigeno disciolto, carbonio organico totale, nitrati, solfati, ioni ferrosi.

Gli elementi da valutare in sede progettuale sono mostrati in Tabella 3.11

Condizioni di applicabilità al sito	Elementi necessari alla progettazione
Tipo e concentrazione delle sostanze inquinanti	Cinetiche di degradazione dei contaminanti per definire il tempo di residenza nell'elemento reattivo
Profondità della contaminazione	Larghezza, profondità e spessore della biobarriera o localizzazione dei punti di immissione
Caratteristiche chimiche delle acque sotterranee	Punti di immissione dell'ossigeno e dei nutrienti
Buona permeabilità del sottosuolo all'acqua e all'aria	Localizzazione dei punti di monitoraggio delle acque sotterranee
Profondità della falda	
Velocità delle acque di falda	
Condizioni di omogeneità stratigrafica	

Tabella 3.11 Elementi da valutare in sede progettuale per le biobarriere

In Tabella 3.12 sono illustrati i principali vantaggi e svantaggi delle biobarriere.

Vantaggi	Svantaggi
Ridotti costi di installazione, operazione e manutenzione	Verificare che nel sottosuolo i batteri immessi o autoctoni trovino adeguate condizioni di sviluppo
Potenzialmente applicabile ad un ampio spettro di contaminanti, in base alla coltura batterica selezionata e alla possibilità di influenzare le condizioni di degradazione	Controllare l'eventuale formazione e permanenza di sottoprodotti di degradazione tossici
Consente di trattare le acque sotterranee contaminate in situ	
Si tratta di una tecnologia operativamente semplice	
I processi biologici alla base delle reazioni sono abbastanza conosciuti	

Tabella 3.12: Vantaggi e svantaggi delle biobarriere

3.5.3 BioReattori

Si tratta di una tecnologia ancora in fase di studio, della quale si hanno numerose applicazioni pilota, ma solo poche installazioni vere e proprie. I materiali a granulometria fine sono i più adatti per questi trattamenti, dato che possono facilmente essere mantenuti in sospensione; infatti, in un reattore bioslurry la fanghiglia sedimento-acqua (contenuto di solidi 15-40%) è continuamente miscelata con opportuni nutrienti sotto condizioni controllate. Il trattamento aerobico è il più impiegato, esso

prevede l'insufflazione di aria o di altre fonti di ossigeno, possono ottenersi però anche condizioni anaerobiche o una successione di stadi aerobici e anaerobici, secondo il tipo di processo.

Viene di norma prevista un'unità di controllo delle emissioni dato che molti contaminanti volatilizzano durante la fase di miscelazione e/o di aerazione.

3.5.4 Biopile

In condizioni ottimali, i microorganismi indigeni usano gli idrocarburi come una fonte di cibo e convertono in anidride carbonica e acqua (mineralizzazione) oppure in composti intermedi meno tossici.

Le biopile sfruttano i processi di *bioremediation* per bonificare sedimenti contenenti idrocarburi. Questi sistemi consistono di un sistema di aerazione per fornire ossigeno ai microbi, un sistema di iniezione/irrigazione per fornire nutrienti e cometaboliti e un sistema di raccolta del percolato per tenere sotto controllo l'eccesso di umidità proveniente dalla pila. Un confinamento superficiale protegge la pila da eventi meteorici e previene la diffusione di contaminanti. I tempi di bonifica possono dipendere dalla concentrazione iniziale di idrocarburi, nutrienti, temperatura.

Ad intervalli prefissati, può essere molto utile monitorare alcuni parametri, assieme alle concentrazioni dei contaminanti. Questo facilita la degradazione e guida eventuali aggiustamenti per ottimizzare la bonifica.

Le biopile possono essere temporanee o permanenti. Il sedimento può essere pretrattato prima di essere disposto nella pila, in particolare se sono presenti materiali grossolani, questi possono essere rimossi da un vaglio. Possono essere aggiunti fertilizzanti (azoto e fosforo), compost o sabbia (per incrementare la porosità) e carbonato di calcio (per alzare il pH).

Il sedimento dragato (rimosso il pietrisco) è messo poi su un letto preparato. Il letto è preparato attraverso lo spandimento di uno strato non contaminato di 30 cm. sopra una superficie impermeabile. Tubazioni

perforate sono posizionate sullo strato di sedimento ad intervalli regolarmente spaziate. Uno strato di ghiaia di solito si mette sopra le tubazioni, e il sedimento dragato è preparato e collocato in pile alte da 240 a 360 cm.

Il sistema di tubazioni perforate aera la pila soffiando o aspirando aria. Il metodo preferito è l'aspirazione in modo tale da poter effettuare il controllo e l'eventuale abbattimento degli offa soprattutto se tra i contaminanti sono presenti sostanze volatili con BTEX ed idrocarburi alifatici (alogenati e non) a catena corta. In genere si implementa un sistema di trattamento a carboni attivi.

Il contenuto di umidità all'interno della pila è mantenuto attraverso un sistema di irrigazione (irrigazione a goccia o con innaffiatori a getto). Nutrienti liquidi possono essere forniti al top della pila e lasciati percolare per tutto lo spessore del sedimento. Alternativamente, alcuni nutrienti solidi (fertilizzanti) possono essere mescolati con il sedimento scavato prima della costruzione della pila, aggiunta alla pila durante la realizzazione o può essere cosparsa sulla superficie della pila una volta che essa è stata completata.

Un sistema di raccolta permette di raccogliere il percolato in serbatoi di stoccaggio che poi possono essere reiniettati sulla pila attraverso il sistema di irrigazione.

In Tabella 3.13 sono illustrati i principali vantaggi e svantaggi delle biopile

Vantaggi	Svantaggi
È di semplice implementazione	Non sempre è efficace su suoli ad alti livelli di contaminazione
I tempi di trattamento sono relativamente brevi (da 6 mesi a 2 anni)	Difficilmente si raggiungono abbattimenti superiori al 95%
Efficace per i contaminanti organici con bassa velocità di biodegradazione	La presenza nel suolo contaminato di alte concentrazioni di metalli pesanti può inibire la crescita microbica
Richiede meno spazi per l'allestimento rispetto al landfarming	

Tabella 3.13 *Vantaggi e svantaggi delle biopile*

3.5.5 Landfarming

Consiste in unità di trattamento confinate (costruzioni, serbatoi, ...) in cui i sedimenti, miscelati con opportuni ammendanti, vengono collocati. La chiusura di tali unità protegge il materiale dalle precipitazioni e dai cambiamenti di temperatura, consente il controllo dell'umidità, consente di controllare le emissioni di sostanze volatili e la lisciviazione dei contaminanti.

Lo strato di sedimenti trattato ogni volta è di circa 15-20 cm e la sua regolare coltivazione, l'aggiunta di nutrienti ed in alcuni casi inoculi di batteri, sono pratiche normalmente richieste per ottimizzare le condizioni per una rapida biodegradazione.

3.5.6 Compostaggio

Il compostaggio è un processo biologico controllato nel quale i contaminanti organici sono convertiti dai microrganismi (in condizioni aerobiche e anaerobiche) in innocui prodotti di reazione.

Tipicamente, condizioni termofile (da 54 °C a 65 °C) devono essere mantenute.

L'incremento di temperatura sono il risultato del calore prodotto dai microrganismi durante la degradazione del materiale organico nel sedimento. Nella maggior parte dei casi, questo è realizzato attraverso l'uso di microrganismi indigeni. I sedimenti sono mescolati con ammendanti organici, come trucioli di legno, cortecce, paglia, che vengono aggiunti ai sedimenti per assorbirne l'umidità, aumentarne la porosità e per fornire una fonte di carbonio degradabile.

La massima efficienza di degradazione si realizza attraverso il mantenimento dell'ossigenazione, irrigazione e monitorando spesso il contenuto di umidità e la temperatura.

Le tecniche di compostaggio normalmente impiegate sono i cumuli statici aerati, cumuli rivoltati e reattori chiusi. Quando la volatilizzazione dei contaminanti risulta pericolosa si provvede a chiudere l'aria di compostaggio o ad aspirare l'aria dai cumuli in maturazione.

L'uso del compostaggio nel trattamento dei sedimenti ne aumenta la permeabilità e consente un più efficace trasferimento dell'ossigeno e dei nutrienti ai microrganismi.

I cumuli rivoltati di sono considerati come l'alternativa che più economica ma con lo svantaggio di avere un maggior grado di emissione di off-gas.

3.5.7 Bioremediation in CDFs (Confined Disposal Facilities)

Una vasca di colmata è una struttura ingegneristica per il contenimento di materiale dragato. Le vasche racchiudono l'area di accumulo dei sedimenti sopra il livello del mare, isolando il materiale dragato dalle acque.

Il confinamento di sedimento dragato contaminato che pone un rischio sanitario-ambientale non accettabile è riconosciuto come un problema a causa della diminuzione di disponibilità volumetriche di discariche controllate e dei costi connessi.

L'estensivo accumulo di sedimenti contaminati particolarmente nelle aree portuali industrializzate richiede il confinamento di grandi quantità di materiale dragato contaminato. Lo stoccaggio in vasca di colmata è relativamente economico se confrontato con qualsiasi tecnica di bonifica off-site.

La progettazione di una vasca di colmata è strettamente sito specifica, secondo la natura e il potenziale ammontare dei sedimenti e seconda dell'utilizzo progettato una volta esaurita la volumetria della colmata. I confinamenti in acqua sono costituiti da strati con pietrisco esterno a granulometria inferiore verso l'interno fino ad arrivare alle sabbie. Alcune vasche di colmata incorporano dei fogli di acciaio.

Le vasche di colmata (o CDFs) possono essere impiegate come unità di trattamento per la biodegradazione dei sedimenti, ciò è possibile anche se, la grandezza del CDF e la profondità dei sedimenti (1,5 - 5 m), possono impedire un buon controllo delle condizioni del processo.

L'ossigeno, i nutrienti e gli altri additivi vengono introdotti nel CDF proprio come se si trattasse di un reattore biologico e in esso avviene la degradazione dei contaminanti organici; ciò costituisce una valida alternativa al solo stoccaggio in una normale vasca di colmata.

3.5.8 Phytoremediation

La *phytoremediation* o fitodepurazione consiste nell'uso delle piante per rimuovere, contenere o rendere innocui contaminanti ambientali. Tale definizione si applica a tutti i processi biologici, chimici e fisici che sono influenzati dalle piante e che contribuiscono alla bonifica e al recupero di ambienti o matrici contaminati (Schnoor et al 2002). Nel campo della bonifica dei siti contaminati, le piante possono essere utilizzate sia per mineralizzare ed immobilizzare composti organici tossici nella zona radicale, che accumulare e concentrare metalli ed altri composti inorganici estratti dal suolo nella porzione aerea. Tale tecnica risulta essere spesso più conveniente da un punto di vista economico e, soprattutto, di minore impatto ambientale.

La *phytoremediation* si basa in particolare su alcuni processi naturali:

- Fitoestrazione: piante ad elevata capacità di accumulo estraggono i contaminanti dal suolo e li concentrano nelle radici e nella porzione aerea, che può essere raccolta una volta raggiunta una condizione di equilibrio tra pianta e substrato esterno, in corrispondenza della quale cessa l'assorbimento;
- Rizofiltrazione: processo specifico per le acque con percolati; utilizza piante iperaccumulatrici ad apparato radicale particolarmente diffuso, in grado di assorbire e concentrare i metalli nelle radici, nonché di promuovere la precipitazione a seguito di processi di essudazione di fosfati;
- Fitodegradazione: consiste nella trasformazione di molecole organiche complesse in molecole semplici e nell'eventuale accumulo dei cataboliti non tossici nei tessuti vegetali;

- Fitostabilizzazione: produzione di composti chimici da parte della pianta, in grado di tollerare elevati livelli di metalli, che immobilizzano i contaminanti all'interfaccia radice-suolo;
- Fitostimolazione o biodegradazione rizosferadipendente: consiste nello stimolo della degradazione microbica attraverso il rilascio di essudati carboniosi ed enzimi nella rizosfera;
- Fitovolatilizzazione: trasformazione di alcuni metalli e di alcune sostanze organiche contaminanti in forme chimiche volatili, che vengono quindi rilasciate in atmosfera.

La capacità delle piante usate nella fitoestrazione di iperaccumulare metalli sembra essere un acclimatemento ecofisiologico allo stress ed una delle manifestazioni di resistenza ai metalli.

La pianta tal quale può arrivare a contenere il metallo fino a concentrazioni di alcune unità percentuali. La biomassa contaminata raccolta deve essere smaltita come rifiuto pericoloso o, se incenerita, può essere sfruttata per recuperare i metalli.

Sono state finora utilizzate diverse tipologie di piante nella fitoestrazione: specie arboree, alcune specie erbacee e coltivazioni specifiche.

La phytoremediation è stata finora applicata in studi di campo o di laboratorio su diversi tipi di contaminanti: metalli pesanti, radionuclidi, solventi clorurati, IPA, pesticidi, nutrienti, tensioattivi.

Le migliori condizioni di applicabilità di tale tecnologia si hanno nel caso di contaminazione del suolo superficiale, nonché di poco lisciviabili e che non possono di conseguenza migrare verso altri comparti ambientali, quali le acque di falda. In particolare, tali trattamenti si applicano a siti con contaminazione di livello medio-basso estesa su vaste aree.

Tale tecnologia di bonifica è ancora a livello di ricerca e di limitati studi pilota e le attuali stime sui costi variano quindi fortemente. Nel valutare i costi non vanno trascurati quelli relativi al trattamento e allo smaltimento finale della biomassa generata, soprattutto nel caso di metalli tossici e radionuclidi.

Gli elementi da valutare in sede progettuale sono mostrati in Tabella 3.13

Condizioni di applicabilità al sito	Elementi necessari alla progettazione
Metalli pesanti:	Scelta e selezione della specie vegetale
Forme solubili e disponibilità	Velocità di prelievo dei contaminanti
Profondità della contaminazione	Produttività vegetale
Concentrazione dei metalli assorbiti alle fasi solide	Disposizione della specie vegetale
Tossicità	Densità della specie vegetale
Contaminanti organici:	Sistema d irrigazione
Concentrazione delle forme assorbite alle fasi solide e K_{ow}	Sistema agronomico
Tossicità	Sistema di monitoraggio
Profondità della contaminazione	Tasso di traspirazione

Tabella 3.13: *Elementi da valutare in sede progettuale per interventi di fitorisanamento*

La tecnica di fitorisanamento presenta i vantaggi e gli svantaggi illustrati in Tabella 3.14

Vantaggi	Svantaggi
Migliora e lascia inalterata l'attività biologica ed ecologica del suolo e delle piante rispetto ai trattamenti chimici	Lunghi tempi di risanamento
Non vi è impatto ambientale, la rimozione dei contaminanti avviene attraverso meccanismi naturali	È applicabile solo alla contaminazione superficiale
Risparmio in termini di costi, energia e materiali; costi minori rispetto a trattamenti chimici di rimozione dei metalli	I dati di letteratura sono scarsi in applicazioni in scala reale
	Il trattamento dei metalli necessita di post-trattamento o smaltimento della biomassa vegetale
	I meccanismi chimico-fisici e biologici che regolano i processi non sono conosciuti pienamente
	Infestazioni di parassiti possono distruggere le colture vegetali e bloccare il processo

Tabella 3.14: *Vantaggi e svantaggi del fitorisanamento*

3.6 MESSA IN SICUREZZA PERMANENTE

3.6.1. Barriere verticali

Le barriere verticali possono essere impiegate negli interventi di messa in sicurezza permanente o accompagnare gli interventi di bonifica come misure di sicurezza oppure possono essere utilizzati come interventi di complemento per bonifiche con altre tecnologie.

L'impiego di questa tecnologia ha l'obiettivo di isolare le fonti primarie della contaminazione dalle matrici ambientali mediante la costruzione di un setto a bassa permeabilità e di controllare e limitare il movimento delle acque sotterranee.

Dal punto di vista progettuale, la realizzazione di barriere verticali per l'isolamento delle fonti inquinanti può essere considerata quando: • la rimozione dei rifiuti o del terreno contaminato ai fini di uno smaltimento esterno al sito risulti impraticabile per i costi eccessivi dell'intervento, per i rischi per l'uomo e/o per l'ambiente connessi all'escavazione ed al trasporto di materiali contaminanti, per le difficoltà di reperibilità di impianti di smaltimento o idoneo trattamento;

- il progetto preveda un intervento di messa in sicurezza permanente e/o d'emergenza di una discarica o di un sito industriale contaminato;
- il sistema di isolamento rappresenti un dispositivo progettuale indispensabile affinché una data tecnica di risanamento (biologica, termica, chimico-fisica) possa essere applicata con efficacia;
- i tempi di bonifica della tecnica di risanamento (biologica, termica, chimico-fisica) prescelta siano talmente lunghi da poter comportare un'eccessiva diffusione ed estensione del pennacchio contaminato, qualora non venga previsto alcun sistema di contenimento;
- risulti utile per incanalare il flusso delle acque sotterranee contaminate e/o deviare il flusso delle acque di falda.

Le barriere verticali sono costituite da elementi (palancolate, colonne, pannelli) uniti a formare un setto a bassa permeabilità costruito nel sottosuolo oppure da trincee riempite con miscele caratterizzate da una bassa conducibilità idraulica. La messa in opera delle barriere può essere integrata con la realizzazione di pozzi di emungimento e dreni. L'insieme di elementi drenanti e setto a bassa permeabilità ha lo scopo di controllare il flusso delle acque sotterranee mantenendo il gradiente idraulico verso la fonte della contaminazione.

Considerando una sezione verticale del sottosuolo contaminato, sono distinguibili tre diverse tipologie geometriche con cui è possibile costruire le barriere verticali:

- diaframma immerso nel sottostante substrato impermeabile naturale;
- diaframma sospeso entro l'acquifero;
- diaframmi eseguiti in abbinamento ad un diaframma orizzontale impermeabile costruito (tampone di fondo).

Relativamente alla disposizione planimetrica orizzontale, sono confrontabili tre soluzioni progettuali:

- cinturazione parziale a monte della zona inquinata, che consente di deviare il flusso di acqua di falda incontaminata proveniente da monte rispetto alla sorgente della contaminazione;
- cinturazione parziale a valle della zona inquinata: non impedisce la contaminazione dell'acqua di falda proveniente da monte rispetto alla sorgente di contaminazione e deve quindi essere associata ad un sistema di estrazione e trattamento delle acque;
- cinturazione completa: è la configurazione ottimale, quando impiegata in associazione ad una copertura superficiale per isolare idraulicamente la sorgente contaminata ed il pennacchio da essa generato.

Le barriere verticali possono essere classificate in:

- barriere ad infissione;
- barriere ad escavazione;
- barriere realizzate mediante gettiniezione (jet-grouting);
- barriere ad iniezione (in sottosuoli rocciosi) (rock-grouting);
- barriere a miscelazione *in situ* (soil mixing).

Per le ultime quattro tipologie di barriere vengono impiegate miscele formate in diverse proporzioni da acqua/cemento/bentonite/suolo. I rapporti in peso tra i diversi componenti influenzano le caratteristiche idrauliche e meccaniche delle barriere.

Questa tecnologia non riduce le concentrazioni delle sostanze inquinanti nelle matrici ambientali, ma mira al contenimento della migrazione dell'inquinamento; per questo motivo non esistono particolari limitazioni alle tipologie di contaminanti trattati. Tuttavia le barriere ad infissione costituite da elementi metallici potrebbero essere soggette a corrosione in ambiente particolarmente aggressivo.

La progettazione di una barriera verticale deve essere preceduta da un'indagine geologica ed idrogeologica per la raccolta dei dati riguardanti il terreno ed il regime idraulico sotterraneo.

In questa fase devono perciò essere definiti, per i terreni interessati dall'intervento:

- la natura, dal punto di vista litologico, con indicazioni sulla microstruttura (granulometria, mineralogia) e sulla macrostruttura (grado di fratturazione);
- la potenza e la continuità laterale degli strati geologici in cui il diaframma deve essere realizzato;
- la conducibilità idraulica, misurata mediante prove *in situ* e in laboratorio;
- la facilità di scavo;
- l'eventuale grado di contaminazione della matrice solida.

Tali caratteristiche devono essere determinate, con particolare attenzione per l'eventuale strato di immorsamento a bassa permeabilità. Devono essere inoltre studiate le caratteristiche idrogeologiche dell'area per quanto riguarda:

- livello della falda superficiale e degli acquiferi principali;
- escursione della falda;
- portate idrauliche;
- gradiente idraulico;
- direzione del flusso;
- eventuale tipo e grado di contaminazione delle acque della falda superficiale, delle eventuali falde sospese e degli acquiferi principali.

L'analisi della situazione sotterranea deve essere integrata da una descrizione delle condizioni di superficie. Devono essere considerate le caratteristiche topografiche (pendenza, linee di drenaggio, presenza di corpi idrici superficiali), la situazione logistica (accessibilità, disponibilità d'acqua e di aree di lavoro), la presenza di vegetazione, di insediamenti (zone residenziali, aree sensibili) e/o strutture interrato (fognature, reti tecnologiche, ecc.).

Non deve essere trascurata l'analisi delle possibili interazioni tra l'agente inquinante ed i materiali che costituiscono il diaframma. Qualora la concentrazione di sostanze inquinanti nell'acqua e nel suolo sia rilevante diviene indispensabile la realizzazione di un programma preventivo di prove di laboratorio per la verifica della compatibilità dei prodotti impiegati nella realizzazione del diaframma con quelli presenti nella matrice del sito.

3.6.2. Solidificazione e stabilizzazione (S/S)

E' una tecnologia chimico-fisica di messa in sicurezza permanente, volta alla immobilizzazione degli inquinanti, modificando la cinetica e le modalità di cessione. I processi di S/S sono adeguati per trattare un suolo contaminato da inquinanti inorganici, quali sali e metalli pesanti, ma possono essere applicati anche per il trattamento di rifiuti o suolo contaminati da composti organici. Essi intervengono sulla fonte di inquinamento immobilizzando i contaminanti secondo diversi meccanismi di natura fisica o chimica, spesso concomitanti.

Gli obiettivi del trattamento sono molteplici:

- ridurre la superficie del materiale esposta al contatto con acque meteoriche o di percolazione;
- ridurre la permeabilità del materiale così da limitare le infiltrazioni;
- ridurre la solubilità dei contaminanti a seguito della formazione di precipitati;
- promuovere la formazione di legami chimici tra i contaminanti presenti nel materiale da trattare ed i reagenti impiegati nel trattamento.

Tali obiettivi vengono raggiunti con l'impiego di leganti che portano alla formazione di una struttura cristallina, vetrosa o polimerica che ingloba le particelle di suolo contaminato. Un trattamento di S/S consta di due processi distinti, che possono contribuire singolarmente o in maniera congiunta agli obiettivi di immobilizzazione dei contaminanti:

- la solidificazione, che ha l'obiettivo di conferire al materiale contaminato caratteristiche di stabilità dal punto di vista fisico e dimensionale, assicurando contemporaneamente che gli inquinanti rimangano confinati all'interno della massa trattata. Il processo di solidificazione non necessariamente implica un'interazione di natura chimica tra i contaminanti e gli agenti solidificanti utilizzati;
- la stabilizzazione, che consiste nella trasformazione dei contaminanti in una forma più stabile dal punto di vista chimico, ad esempio a seguito della precipitazione di specie ioniche solubili in forma di sali poco solubili. La stabilizzazione non necessariamente dà luogo ad un

miglioramento delle proprietà fisiche e meccaniche del materiale trattato, che può mantenere la sua forma fisica originaria; tuttavia, la tossicità o la mobilità dei contaminanti risultano ridotte a causa di fenomeni di immobilizzazione di tipo chimico.

Per ridurre la mobilità e modificare le modalità di cessione delle sostanze inquinanti possono essere impiegati:

- leganti inorganici: cemento, calce, argilla, pozzolana, loppa d'altoforno, polverino da carbone, fumo di silice;
- leganti organici: asfalto, bitume, resine termoplastiche e termoindurenti.

Il terreno da trattare e gli agenti leganti vengono miscelati in proporzioni opportune così da ottenere, a seconda degli obiettivi, un prodotto monolitico o granulare dotato di integrità strutturale e in grado di sviluppare nel tempo resistenza meccanica.

I leganti impiegati possono essere classificati come agenti stabilizzanti primari (calce, cemento e materiali termoplastici e termoindurenti, che possono essere utilizzati da soli per realizzare l'immobilizzazione dei contaminanti) o secondari (loppa d'altoforno, pozzolane, polverino da carbone e fumo di silice, che vengono impiegati come additivi in aggiunta agli agenti stabilizzanti primari).

I processi di S/S assumono particolare rilevanza nel caso in cui la contaminazione del suolo e del sottosuolo sia dovuta alla presenza di inquinanti inorganici, quali sali o metalli pesanti, in forma o concentrazione tali da non permettere l'applicazione di altri tipi di trattamento. Tali processi possono essere applicati in alcuni casi anche per il trattamento di rifiuti o suoli contaminati dai composti organici. La valutazione dell'applicabilità di un trattamento S/S e la previsione del comportamento a lungo termine dei materiali trattati richiedono la conoscenza dei meccanismi di immobilizzazione dei contaminanti all'interno della matrice solidificata (adsorbimento, sostituzione ionica, precipitazione) e la comprensione dei fenomeni di interferenza tra i contaminanti ed il legante.

I trattamenti di S/S possono essere realizzati *ex situ* (per miscelazione diretta o con trattamento in impianti dedicati) o *in situ* (per miscelazione

diretta, aggiunta del legante mediante trivelle, aggiunta del legante con jet-grouting).

In Tabella 3.15 sono sintetizzati gli elementi da valutare per l'applicazione della tecnologia

Condizioni di applicabilità al sito	Elementi necessari alla progettazione
Caratteristiche del sito	Volume di terreno da trattare
Permeabilità e geomorfologia	Profondità degli strati contaminati
Distribuzione granulometrica	Estensione superficiale della contaminazione
Presenza di strati compatti	Quantitativo di reagenti e di additivi
Indici di plasticità	
Profondità della contaminazione	
Caratteristiche degli acquiferi	
Caratteristiche dei contaminanti	
Struttura chimica	
Concentrazione	
Pressione di vapore	
Punto di ebollizione	
Costante di Henry	
Compresenza di diversi contaminanti	
Presenza di specie interferenti	

Tabella 3.15 *Elementi da valutare in sede progettuale per i trattamenti di S/S*

3.7 PUMP AND TREAT

Il prelievo ed il trattamento (P&T) di acque sotterranee può essere inteso come misura di sicurezza (se si ha inquinamento delle fasi solide del sottosuolo il P&T svolge unicamente la funzione di barriera idraulica, controllando il flusso delle acque sotterranee) o come tecnologia di bonifica delle acque sotterranee (se accoppiata all'aggiunta di reagenti per favorire le reazioni di degradazione chimica o biologica dei contaminanti presenti nell'acquifero). La tecnologia di P&T non agisce sulla sorgente di contaminazione ma, attraverso il controllo idraulico dell'acquifero, consente di contenere il pennacchio inquinato.

L'acqua di falda contaminata è estratta dal sottosuolo attraverso un opportuno sistema di pozzi a portate di estrazione tali da intercettare l'intero pennacchio di contaminazione o, comunque, il volume di acquifero che si intende idraulicamente controllare. Le acque emunte sono poi inviate ad un impianto di trattamento realizzato opportunamente fuori terra.

Successivamente al trattamento le portate di acqua emunte possono essere nuovamente immesse nel sottosuolo mediante pozzi di iniezione,

anche questi opportunamente localizzati rispetto ai settori di acquifero di interesse.

L'estrazione dell'acqua non garantisce che il contaminante sia stato rimosso dal suolo o dal sottosuolo; infatti la sorgente di contaminazione può essere presente nella zona insatura o in una porzione di acquifero diversa da quella da cui l'acqua è estratta.

Inoltre, se la sostanza inquinante è assorbita alle fasi solide del sottosuolo anche nella zona di saturazione, l'estrazione di acqua può non portare alla sua rimozione. Infatti la rimozione del contaminante dalla sorgente è dipendente dalle caratteristiche superficiali dei solidi, dalle condizioni geologiche e idrogeologiche del sito e dalla tipologia del sistema di estrazione.

Per questi motivi i fenomeni di desorbimento dalla fase solide possono essere molto lenti e, per le sostanze a bassa solubilità, l'estrazione di acqua sotterranea può non influire significativamente sugli equilibri di ripartizione tra solido e liquido.

Le numerose applicazioni di questa tecnica hanno permesso di verificare che, in molti casi, anche dopo molti anni di estrazione delle acque inquinate, non si osserva una significativa diminuzione della concentrazione delle sostanze inquinanti disciolte. La continua presenza delle sostanze contaminanti sulla fase solida o di fasi organiche separate dalla fase acquosa si manifesta con i fenomeni noti come:

- **Tailing:** al procedere dell'estrazione di acqua sotterranea la velocità di diminuzione della concentrazione delle sostanze inquinanti si riduce progressivamente; tale effetto ha come conseguenza il fatto che i tempi per raggiungere gli obiettivi di qualità fissati come obiettivi della bonifica siano molto superiori a quelli previsti sulla base delle equazioni di diffusione, basate sul fatto che le reazioni chimiche di desorbimento siano all'equilibrio;
- **Rebound:** a seguito di una interruzione delle operazioni di estrazione si osserva, alla ripresa dell'estrazione, un aumento della concentrazione delle sostanze in soluzione. Al procedere dell'estrazione la concentrazione può di nuovo diminuire. Tali fenomeni (Figura 1. 10) sono dovuti al fatto che il passaggio in soluzione delle sostanze

inquinanti è dipendente dalle cinetiche di desorbimento e diffusione, alla eterogeneità del mezzo poroso.

La tecnica di P&T presenta i vantaggi e svantaggi mostrati in Tabella 3.16.

Vantaggi	Svantaggi
La relativa semplicità di esecuzione e la facilità di progettazione di un sistema di pozzi-barriera possono garantire la realizzazione di un intervento di messa in sicurezza a breve termine. Durante le attività di bonifica condotte con altre tecniche si possono realizzare barriere di pozzi per controllare le attività svolte sul sito di intervento.	Questa tecnica non riduce la concentrazione della sorgente quando questa è costituita da sottosuolo inquinato. Gli svantaggi principali riscontrabili sono relativi agli effetti di tailing (con aumento dei tempi di funzionamento richiesti) e rebound (con un aumento della concentrazione all'interruzione della fase di pompaggio). Il raggiungimento degli obiettivi di bonifica può richiedere anni.

Tabella 3.16 *Vantaggi e svantaggi del P&T*

CAPITOLO 4

SEDIMENT – CAPPING

4.1 IL CAPPING

Il capping in situ è una tecnologia di contenimento che consiste nell'isolare i sedimenti contaminati dall'ambiente acquatico circostante usando materiali geologici (sedimenti puliti, sabbia, ghiaia) e/o sintetici, riducendo la mobilità e l'interazione fra gli organismi acquatici e gli agenti inquinanti.

Il capping in situ permette di raggiungere i seguenti obiettivi:

- isolare fisicamente l'ambiente bentonico dai sedimenti contaminati;
- stabilizzare i sedimenti contaminati impedendone la risospensione e il trasporto;
- ridurre la dissoluzione dei contaminanti nella colonna d'acqua sovrastante. (Fig 4.1)

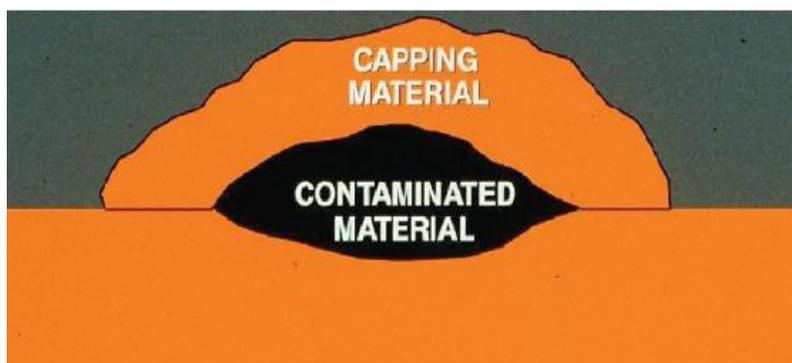


Figura 4.1 Schematizzazione del Capping

Isolando fisicamente il sito da trattare, non si verificano tutte le problematiche connesse alla movimentazione del sedimento, viene pertanto, ridotto al minimo il rischio di risospensione dell'inquinante, e non si necessita di siti di stoccaggio del materiale dragato.

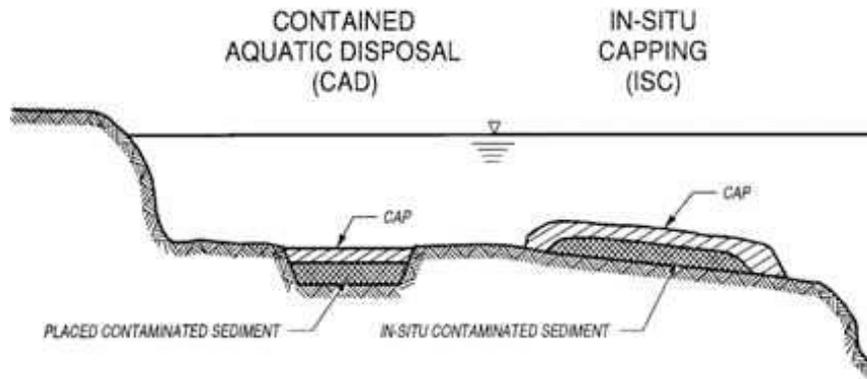


Figura 4.2 Rappresentazione della realizzazione del capping

Come si evince in figura (Fig 4.2) il, capping comporta di una serie di svantaggi, di cui i principali sono il rischio di riduzione della profondità dei fondali, e il rischio di modifica della nicchia ecologica.

Il primo aspetto dipende fortemente sia dalle condizioni batimetriche del fondale sia dal grado di concentrazione e distribuzione degli inquinanti su quest'ultime. Le problematiche a carico della nicchia ecologica sono da ricondurre alla probabilità che l'isolamento fisico inevitabilmente comporti l'isolamento biologico, con alterazioni della normali condizioni di sviluppo delle comunità biologiche presenti.

Altri limiti del capping riguardano l'aspetto temporale, in quanto i tempi di bonifica sono mediamente più lunghi degli altri trattamenti, c'è minore certezza sull'uniformità della riuscita dell'intervento, ed è molto più difficile valutarne l'efficacia.

Non sempre sussistono le indicazioni per modellare un capping in situ, le condizioni necessariamente favorevole le seguenti all'applicazione della tecnologia sono che:

- le fonti di inquinamento siano state rimosse;
- siano disponibili adatti materiali ricoprenti;
- le circostanze idrologiche permettano l'applicazione;
- il fondale sia in grado di sostenere la protezione

L'applicazione è consigliata anche nel caso in cui i costi moving/treating e le conseguenze sull'ambiente di un trattamento ex situ sono troppo grandi.

Il capping in situ può essere applicato per contenere la contaminazione relativa a:

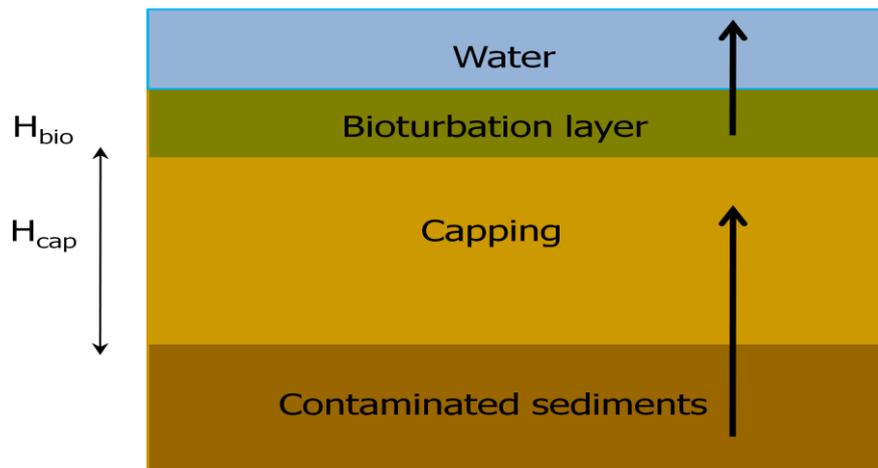
- i composti alogenati;
- i composti organici volatili (VOCs);
- i residui organici volatili (SVOCs);
- i policlorobifenili (PCBs);
- i metalli;
- i composti inorganici.

4.1.2 Riduzione del rischio

La separazione del sedimento contaminato dagli organismi bentonici che vivono all'interfaccia dell' sedimento-acqua è uno dei fattori più importanti nella riduzione dell'esposizione e del rischio. Se la separazione è adeguata, il contatto diretto fra gli agenti inquinanti del sedimento e gli organismi può essere evitato; ciò permette di ridurre il rischio potenziale di bioaccumulo dell'agente inquinante negli organismi e la sua successiva biomagnificazione.

Nel progettare un intervento di capping in situ, gli elementi principali da considerare sono (Fig 4.3):

- lo spessore dello strato ricoprente;
- i materiali da impiegare



C = pore water concentration [g/cm^3]

u = velocità di Darcy [cm/s]

e = porosità

D_{eff} = diffusività effettiva [cm^2/s]

D = diffusività molecolare [cm^2/s]

l = costante di degradazione microbica [$1/\text{s}$]

R = fattore di ritardo

k_D = coefficiente di adsorbimento lineare [L/kg]

q = fattore di tortuosità

a = dispersività idrodinamica [cm]

ρ_B = densità di bulk del sedimento [L/kg]

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{eff}} \varepsilon \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - \lambda \varepsilon C$$

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{\theta^2} - \alpha u$$

$$R = \varepsilon + \rho_B k_D$$

Figura 4.3 Equazioni che sottendono la modellazione del capping

La determinazione dell'uno e la scelta dell'altro devono tenere conto dei due principali fenomeni da contrastare: la bio-turbazione e l'erosione

4.1.3 La Bioturbation

La bio-turbazione è un fenomeno connesso con la normale attività degli organismi bentonici che, nei loro movimenti, rimescolano continuamente lo strato superficiale di sedimenti nei quali si annidano e, di conseguenza i contaminanti presenti nei sedimenti.

L'attività di bio-turbazione interessa al massimo i primi 5÷10 cm di spessore dello strato di sedimenti, nei quali si riscontra un profilo dei contaminanti pressoché uniforme

L'isolamento fisico degli organismi bentonici dai sedimenti contaminati si ottiene progettando uno spessore del capping tale da assicurare che la bioturbazione si articoli in uno strato di materiale pulito: è sufficiente che lo spessore del materiale di copertura superi i 10 cm.

4.1.4 L'Erosione

L'erosione è definita come l'asportazione superficiale di materiale generata dall'azione di attrito da parte del mare.

Gli effetti negativi generati da questo fenomeno sono legati alla risospensione dei sedimenti e, di conseguenza, dei contaminati a questi associati (Fig 4.4)

Per contrastare questo fenomeno lo spessore dello strato ricoprente e il materiale impiegato devono garantire che le forze idrauliche non corrodano e non risospendano il sedimento contaminato di fondo.

Poiché i siti contaminati rappresentano spesso zone di deposito di sedimenti granulosi fini, la sabbia può fornire spesso la stabilità necessaria a mantenere il sistema in equilibrio.

Quando il materiale impiegato è insufficiente per assicurare la protezione adeguata, può essere aggiunta la ghiaia alla parte superiore della barriera di protezione per fornire un valido contributo contro l'erosione.

Ciò può essere particolarmente importante nelle zone costiere dove le azioni dell'onda o quelle indotte dalla navigazione possono essere significative.

Le barriere possono raggiungere spessori considerevoli e possono anche richiedere strati supplementari per controllare il movimento delle particelle fini attraverso il materiale di copertura. Nello schema sotto riportato sono schematizzati gli elementi da considerare per dimensionare lo spessore di un capping in situ

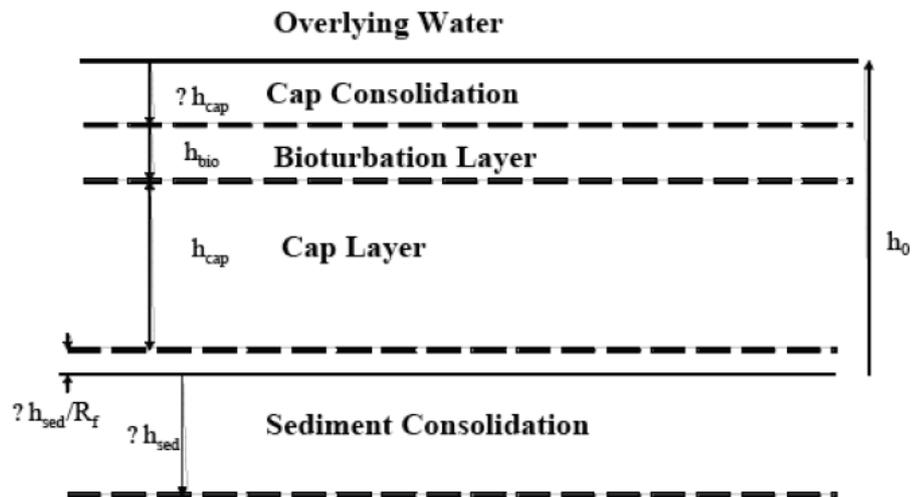


Figura 4.4 Stratificazione delle componenti del capping

Il successo del capping dipende da :

- scelta adeguata del luogo di ricoprimento:
- studio degli effetti caratteristici del luogo: correnti, profondità dell'acqua.
- selezione di materiale ricoprente: spessore, integrità e possibilità di cadere rapidamente e direttamente sopra il materiale da ricoprire
- tecniche di disposizione
- efficacia dei sistemi di controllo.

Il monitoraggio della protezione è essenziale per accertarsi che l'integrità della barriera non si sia compromessa per effetto delle correnti o di altri agenti.

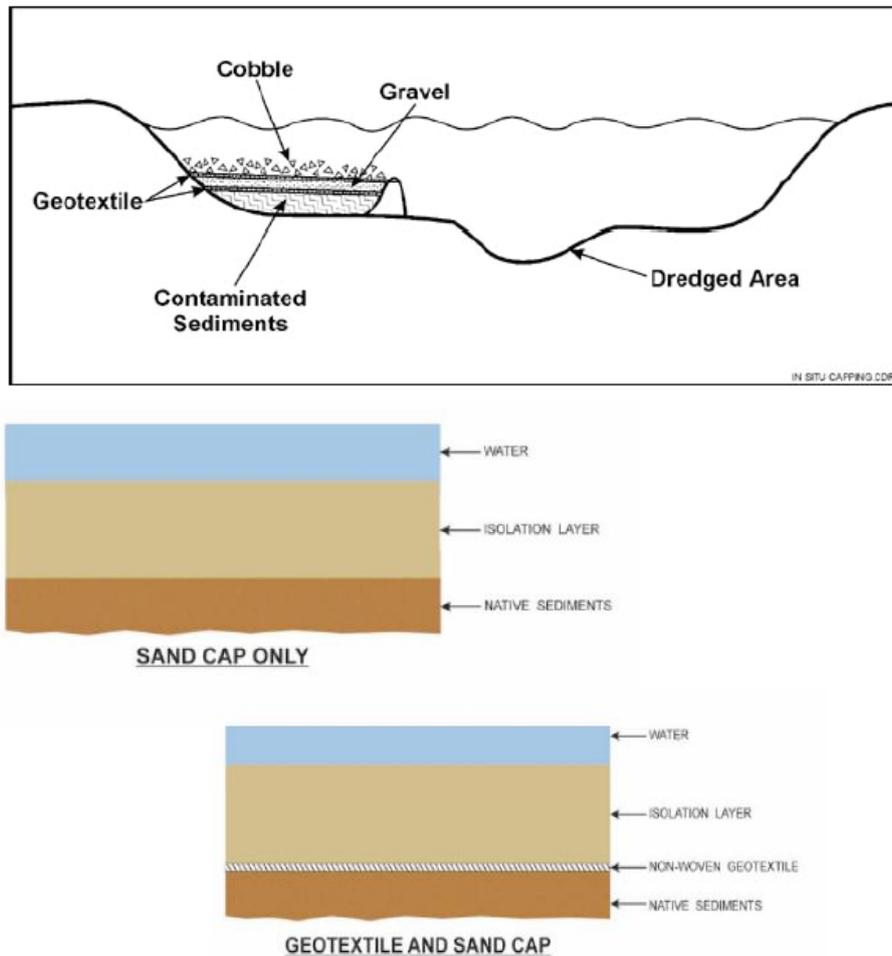


Figura 4.6 Confronto tra un Capping semplice e un Capping che prevede l' inserimento di materiale geotessile

4.2 REACTIVE CAPPING

Il materiale normalmente usato per realizzare il capping in situ è la sabbia in quanto è prontamente disponibile, relativamente economica e facile da disporre.

Anche se la sabbia fornisce molte delle caratteristiche di base per una protezione efficiente, nel caso sia richiesta una maggiore efficacia per diminuire il rischio di rilascio dei contaminanti, lo strato protettivo può essere rinforzato inserendo uno o due strati di tessuto geo-tessile o un geocomposito, oppure scegliere altri materiali alternativi capaci di esercitare un'azione attiva grazie alle loro specifiche proprietà (Fig 4.6)

Per migliorare l'efficacia di contenimento del capping in situ possono essere aggiunti alla sabbia additivi al fine di sfruttarne le proprietà adsorbenti nei confronti di determinati contaminanti, oppure impiegare materiali alternativi per diminuire la permeabilità del capping e, di conseguenza, limitare la diffusione e il trasporto dei contaminanti (Fig 4.7)

Come additivi vengono impiegati:

- Carboni attivi per il contenimento degli agenti inquinanti organici;
- Ferro zero valente (ZVI) per contenere i PCBs e per incrementare la dealogenazione;
- Fosfati;
- Biopolimeri;
- Apatiti per adsorbire i metalli.

Come materiali alternativi alla sabbia vengono utilizzati terreni o sabbia per controllare la permeabilità e, di conseguenza, i contaminanti idrofobici:

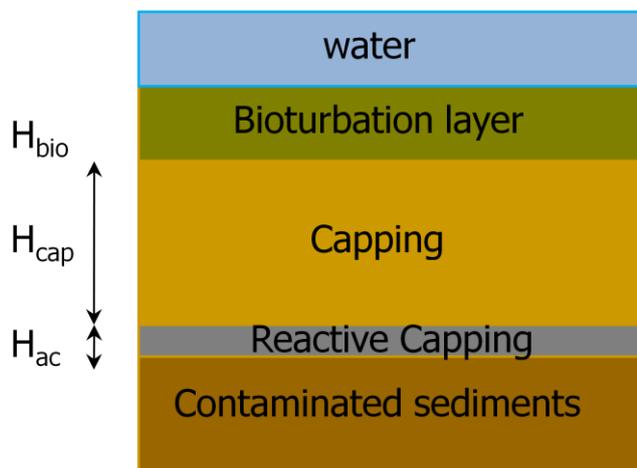


Figura 4.7 Stratificazione delle componenti del capping

I materiali alternativi che sono stati studiati per la modellazione del capping includono:

- Organoclay per controllare la migrazione di NAPL attraverso le barriere;

➤ Formulazioni dell'argilla quali bentonite o Aquablok®, per controllare la permeabilità

4.2.1 Scelta degli additivi: utilizzo di Carboni Attivi

Tra la scelta degli additivi particolare attenzione viene posta sui carboni attivi in quanto estremamente efficaci nel ridurre la biodisponibilità dei contaminanti.

Il termine biodisponibilità indica la possibilità che un prodotto chimico venga assimilato da un organismo vivente e, di conseguenza, costituisca l'eventuale causa di un rischio tossicologico.

Il concetto di biodisponibilità è estremamente importante in quanto nel considerare la potenziale tossicità di un suolo inquinato e decidere eventuali interventi di bonifica, non occorre soltanto valutare il contenuto totale di inquinanti presenti, bensì stimare le quantità di inquinanti che possono essere ceduti all'ambiente divenendo così biodisponibili.

Il rischio di un sito inquinato va infatti prevalentemente valutato sulla base della biodisponibilità degli inquinanti presenti piuttosto che sulla base del loro contenuto totale.

I carboni attivi permettono una riduzione della biodisponibilità, è stimato infatti che con una concentrazione del 3% di carboni attivi nei sedimenti la biodisponibilità subisce una diminuzione dell'80÷90%

(la riduzione della biodisponibilità può assumersi pari a quella dell'acqua intestiziale dei carboni attivi)

I problemi nell'uso dei carboni attivi sono legati:

➤ alla loro densità e alla presenza di aria; caratteristiche che rendono difficoltose le operazioni di messa in opera e favoriscono i fenomeni di risospensione (con conseguente diminuzione della stabilità dell'intervento);

➤ alle loro dimensioni, perché costituiscono un rischio a carico degli organismi bentonici

➤ ai costi

Il secondo tra gli additivi maggiormente utilizzati è il ferro zero valente (ZVI) viene impiegato sotto forma di nano-particelle; per aumentarne la longevità vengono rivestite con palladio che in aggiunta catalizza anche la dechlorazione. In sintesi il ferro zero valente possiede le caratteristiche di:

- rilasciare idrogeno, migliorando così la degradazione dei contaminanti;

- essere efficace nella rimozione dei PCBs, dei composti clorurati e dei metalli;

presenta, di contro i seguenti problemi:

- la presenza del ferro può avere effetti ecosistemici;

- il ferro è soggetto a passivazione e, quindi, la sua efficacia è limitata nel tempo;

- il suo utilizzo ha dei costi elevati

Sempre come additivi possono essere utilizzati:

- Fosfati: ottenuti dalla frantumazione di rocce fosfatiche;

- Acido fitico: da iniettare nei sedimenti;

- Biopolimeri: per legare metalli e/o sostanze organiche, da mescolare con le sabbie se in forma granulare, o da iniettare direttamente nei sedimenti, se liquidi.

Come materiali alternativi alla sabbia sono state proposte:

- le organoclay, argille trattate modificando la bentonite con ammine quaternarie al fine di renderle idrofobiche. Sono eccellenti adsorbenti di petrolio, agenti tensioattivi e solventi, compreso il chetone etilico metilico, l'alcool t-butilico (TBA) ed altri.

- le Aquablok®, argille idrofiliche.

Le proprietà di entrambi, però, decadono nel tempo così come la loro integrità fisica. Vengono utilizzate soltanto nelle barriere perché l'insaccamento ne evita la dispersione.

4.2.2 Modellazione

La messa in opera di un capping in situ può essere condotta in due modi:

- deposito del materiale sciolto sullo strato di sedimenti contaminati;
- realizzazione di barriere con il materiale insaccato.

Il tempo della messa in opera per un varia tipicamente da 1 a 4 mesi.

Il periodo di tempo in cui sono richiesti controllo e manutenzione attivi si stima che sia di 20 anni o oltre. I controlli dovrebbero essere condotti più frequentemente nei primi 6 mesi perché maggiore è la probabilità che le problematiche si manifestino in questo periodo.

Occorre tenere presente che l'integrità del capping diventa negli anni obsolescente e pertanto sia lo spessore del capping sia la durata del monitoraggio devono essere tali da garantire il contenimento dei contaminanti fin quando si stimi ragionevolmente che sussista il rischio

Se il capping diretto non è realizzabile perché, ad esempio, innalzamento della quota di fondo può compromettere la navigabilità (Fig 4.8), una variazione nell'installazione consiste nella rimozione dei sedimenti contaminati ad una certa profondità e nel ricoprimento di quelli restanti sul posto.

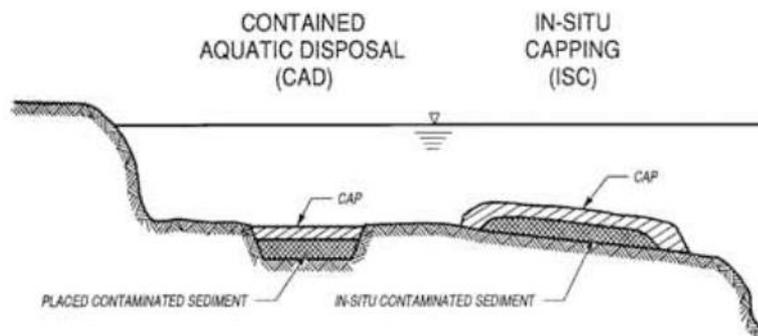


Figura 4.8 possibili applicazioni del capping

I metodi preferenziali di deposito sono:

- condotta idraulica con o senza diffusore sommerso;
- deposizione diretta;
- rilascio da barcone.

Nel caso di impiego di materiali alternativi alla sabbia, per aumentare la stabilità del capping, la copertura dello strato di sedimenti contaminati viene realizzata con sacchi riempiti del materiale prescelto.

L'incremento dei costi è giustificato sia dall'aumento della durata dell'intervento, sia dal costo del materiale impiegato. La barriera può essere realizzata anche incapsulando più materiali attivi tra due strati di geotessile (barriere attive).

Questa soluzione presenta il vantaggio di:

- superare la difficoltà di introdurre i reagenti nello strato di sedimenti contaminati;
- allungare la vita dei materiali;
- limitare i costi dell'intervento.

In conclusione il capping in situ presenta gli indubbi vantaggi di rapidità di esecuzione e di economicità rispetto agli altri trattamenti in situ ed ex situ; di contro

presenta i seguenti limiti:

- gli agenti inquinanti rimangono sul posto;
- la durata dell'efficacia dell'intervento è incerta;
- il controllo e la manutenzione sono di lunga durata;
- errori nelle operazioni di deposito dei materiali di copertura possono causare fenomeni di risospensione dei sedimenti contaminati nella colonna d'acqua;
- i materiali ricoprenti possono ridurre lo spazio disponibile per la navigazione;
- forti correnti possono spostare i materiali ricoprenti.

In aggiunta a questi limiti oggettivi, legati ai materiali e alla limitata longevità dell'intervento, questa soluzione presenta anche altri limiti dipendenti dalla

- valutazioni sul trasporto e il destino di agenti inquinanti specifici che non si comportano nei modi convenzionali (per esempio il mercurio);
- valutazioni del gradiente fisico, chimico e biologico all'interno delle barriere;
- valutazioni dell'influenza sui processi di trasporto facilitati dalla migrazione del gas o del NAPL;
- valutazioni sulle modifiche alle barriere che possono migliorare i processi di intrappolamento e degradazione dei contaminanti

CAPITOLO 5

ADSORBIMENTO

5.1 ADSORBIMENTO SU CARBONI ATTIVI:

L'adsorbimento è un fenomeno chimico-fisico che regola l'interazione tra le molecole contenute in un certo fluido e la superficie con cui il fluido viene a contatto. Tale interazione consiste nella formazione di legami chimici di intensità variabile, tra una parte delle molecole presenti nel fluido e gli atomi costituenti la superficie del solido; tali legami possono essere deboli (legami secondari), e quindi reversibili al mutare delle condizioni fisiche del sistema, o forti (legami primari) caratterizzati dal fatto di non essere reversibili.

Il fenomeno di adsorbimento coinvolge direttamente la superficie esterna del solido adsorbente per cui la capacità di adsorbimento è direttamente legata all'estensione della sua superficie specifica; per questo motivo i materiali adsorbenti industriali più utilizzati sono quelli con elevata porosità; tra essi i carboni attivi, il gel di silice, alcuni polimeri sintetici, oltre ad una serie di materiali naturali o di risulta opportunamente trattati. La scelta del materiale viene effettuata in base all'inquinante da rimuovere; il carbone attivo ed in generale i solidi carboniosi con ridotta carica superficiale sono più indicati, rispetto ad altri sorbenti, per l'adsorbimento di molecole a bassa polarità, quindi per molti composti organici. In linea generale si può affermare che sostanze con stessa natura chimica (nel caso carbone attivo e inquinante organico) tendono ad associarsi, per cui alcuni composti organici hanno più spiccata tendenza a legarsi al carbone piuttosto che rimanere disciolti in un materiale dissimile quale è l'acqua (Stumm e Morgan, 1996).

<i>Adsorbimento fisico</i>	<i>Adsorbimento chimico</i>
Calore di adsorbimento basso (< 2-3 volte il calore latente di vaporizzazione) $\Delta H \approx -30 \text{ kJ/mole}$	Calore di adsorbimento alto (> 2-3 volte il calore latente di vaporizzazione) $\Delta H \approx -100 \text{ kJ/mol}$
Calore di adsorbimento basso (< 2-3 volte il calore latente di vaporizzazione) $\Delta H \approx -30 \text{ kJ/mole}$	Interazioni soluto-sorbente altamente specifiche
Interazioni soluto-sorbente non specifiche	Solo monolayer Può comportare dissociazione
Monolayer o multilayer	Possibile in un ampio intervallo di temperature
Non si ha dissociazione delle specie adsorbite	Attivato, può essere lento e irreversibile
Significativo solo alle basse temperature Rapido, non attivato, reversibile Non si ha trasferimento di elettroni sebbene sia possibile la polarizzazione del sorbato	Trasferimento di elettroni per la formazione del legame sorbato-sorbente

Tabella 5.1 - *Aspetti generali dell'adsorbimento fisico e chimico*

I materiali adsorbenti di utilizzo tecnologico sono di diversa natura in funzione delle caratteristiche delle sostanze con cui vengono fatti interagire, gel di silice, allumina, zeoliti, carbone attivo, nell'adsorbimento le molecole di gas si fermano in punti specifici della superficie detti siti attivi, da cui poi modificando le condizioni ambientali (temperatura, pressione, concentrazione, ecc.) possono essere rimossi. In quest'ultimo caso si parla di *adsorbimento fisico* dovuto a forze di Van der Waals responsabili dei legami secondari deboli. Nel caso in cui le forze di interazione tra molecole di gas e solido siano dell'ordine di grandezza di quelle del legame tra atomi nella molecola, si parla di *adsorbimento attivato* o *chemiadsorbimento* (tab 5.1). In questo caso sulla superficie del solido si formano veri e propri legami chimici a seguito di reazioni esotermiche, e risulta meno agevole il recupero del composto adsorbito.

5.1.2 Carboni attivi:

Tra i materiali adsorbenti uno dei più utilizzati è il carbone attivo.

L'origine dell'uso del carbone è talmente antica da non poter essere documentata. Si tramandano testimonianze del suo utilizzo in vari momenti storici; usato nell'antichità in India da Hindus per filtrare l'acqua potabile, o come adsorbente medico ed agente di purificazione dagli Egiziani fin da 1500 a.c.

Il carbone attivo in polvere è stato prodotto commercialmente in Europa nel 19° secolo, usando il legno come materia prima trovando uso molto diffuso nell'industria saccarifera.

Negli Stati Uniti, la prima produzione di carbone attivo ha usato come fonte la cenere nera, dopo che fu scoperto casualmente che questa era molto efficace per decolorare i liquidi. Da allora il carbone attivo è stato usato estesamente a questo fine in molte industrie. In particolare, è stato usato comunemente per la rimozione delle tinture organiche dalle acque di scarico tessile.

Il carbone attivo è stato prodotto su scala industriale solo nella prima metà del ventesimo secolo e viene definito come un solido di origine vegetale o minerale costituito da materiale microporoso, caratterizzato da un'elevata superficie specifica che può essere ottenuto attraverso un processo di attivazione chimica (trattamento con acidi forti H_3PO_4) o termica (riscaldamento a $900^\circ C$ in atmosfera controllata).

Le materie prime a partire dalle quali si può ottenere carbone attivo sono torba, gusci di noce e noccioline e viene prodotto in diverse forme fisiche in polvere, estruso in granuli.

Le applicazioni tecnologiche sfruttano in genere la formazione di legami deboli che, essendo reversibili, permettono di recuperare le sostanze adsorbite e rigenerare il potere adsorbente del materiale. La forza dei legami che si stabiliscono è variabile in funzione delle caratteristiche delle sostanze presenti nel fluido e questo influenza l'efficienza della tecnica di abbattimento.

Quasi tutta la materia organica ad elevata percentuale di carbonio può teoricamente essere attivata per aumentare le relative caratteristiche

sorbenti. In pratica, i candidati migliori per la produzione di carbone attivo, devono contenere una quantità minima di materiale organico, conservare le loro proprietà nelle circostanze d'uso più duro, ed essere capaci di produrre un prodotto attivo d'alta qualità una volta processati. L'uso molto diffuso di una particolare materia prima come fonte di carbone attivo è limitato ovviamente dal rifornimento di quel materiale. Di conseguenza, il legno (130.000 tonnellate/anno) è di gran lunga la fonte più comune di carbone attivo, seguita dal carbone (100.000 tonnellate/anno); le coperture della noce di cocco (35.000 tonnellate/anno) e la torba (35.000 tonnellate/anno) sono inoltre usate in gran quantità, ma sono più costose e meno prontamente disponibili.

I carboni attivi prodotti da materie prime differenti possono avere qualità adsorbenti molto differenti.

I parametri operativi, che regolano le qualità adsorbente del carbone sono:

- l'efficienza di adsorbimento /valutata normalmente in percentuale come differenza tra le concentrazioni delle sostanze nel flusso in entrata e nel flusso in uscita;
- la condizione di saturazione;
- la capacità di adsorbimento, ovvero la quantità massima di sostanza che il carbone può fissare fino al raggiungimento delle condizioni di saturazione (si misura come massa di sostanza fissata in grammi per quintale di carbone attivo).

Considerando il sistema costituito dalla fase fluida a contatto con la superficie e da una porzione della superficie adsorbente stessa si possono distinguere nel processo d'adsorbimento tre stadi:

- diffusione del componente gassoso all'interno della fase fluida verso la superficie (lento);
- diffusione nella fase solido (lento);
- formazione del legame (veloce ed esotermico).

I fattori che influenzano la capacità di adsorbimento di un filtro a carboni attivi sono:

Le caratteristiche del composto da adsorbire: composti poco polari, mostrano un'affinità maggiore di composti polari; nel caso di miscele, i

composti a minor pressione parziale tendono a “spostare”, cioè a rimuovere dal sito in cui si sono fissati, i composti a pressione parziale maggiore. Questo comporta che la capacità di assorbimento di un certo composto varia se presente da solo o in miscela con altri;

Le caratteristiche del carbone: se il diametro delle particelle diminuisce, aumenta la superficie attiva disponibile, ma il letto è più impaccato e aumentano le perdite di carico del sistema. Il carbone può essere utilizzato in polvere, in granuli o estruso. La forma fisica a massima superficie attiva è la prima, ma viene utilizzata in applicazioni specifiche,

Influenza delle condizioni di processo. Numerosi fattori legati alle reali condizioni di processo influenzano in modo significativo le prestazioni di un filtro a carboni attivi. I principali fattori esterni che influenzano l'adsorbimento, determinando la lunghezza effettiva della zona di trasferimento di massa, sono:

velocità di attraversamento; l'efficienza di adsorbimento è maggiore per basse velocità, tuttavia, al di sotto di certi limiti, si ha prevalenza di moto laminare con conseguente perdita di efficienza. I limiti pratici sono compresi tra 0,05 m/s - 0,4 m/s

tempo di contatto; maggiore è il valore assunto da questo parametro e maggiore è l'efficienza di adsorbimento

umidità; per quanto il carbone attivo sia un classico mezzo adsorbente per sostanze poco polari, la presenza di eccessiva umidità nell'effluente aeriforme e la relativa condensazione dell'acqua (sostanza polare) all'interno del letto adsorbitore, possono provocare un fenomeno di competizione nei confronti dell'adsorbimento, con conseguente perdita di efficienza e riduzione della capacità operativa. Nella pratica operativa è consigliabile garantire un livello di umidità nell'effluente aeriforme non maggiore del 70%; è comunque importante tenere conto di questo fattore in sede di dimensionamento del letto adsorbente

temperatura; poiché l'adsorbimento è un processo dinamico (tra molecole adsorbite e molecole desorbite), l'effetto di un incremento di temperatura nell'effluente aeriforme è quello di incrementare la

componente di desorbimento, riducendo quindi l'efficienza di adsorbimento. Generalmente si consiglia di non superare i 40°C; temperature di esercizio minori possono essere richieste nel caso si trattino sostanze estremamente volatili presenza di sostanze avvelenanti ed impaccanti; possono essere di diversa natura (polveri, sostanze altobollenti che non riescono ad essere desorbite, ossidi, sostanze che possono polimerizzare in determinate condizioni operative, ecc.). Il loro accumulo nei carboni ne provoca l'inevitabile perdita di efficienza.

5.1.3 Attivazione e costanti di dissociazione:

Da un punto di vista compositivo, i carboni attivi sono costituiti da atomi di carbonio disposti in strutture grafittiche planari distribuite casualmente a formare strutture tridimensionali dotate di una complessa rete di pori. La struttura esterna carboniosa presenta valenze libere superficiali rispetto al piano basale interno, rendendo l'intero complesso estremamente reattivo (Kinoshita, 1988).

I carboni attivi contengono una quantità variabile di eteroatomi, principalmente rappresentati da ossigeno, idrogeno, azoto, ecc. legati agli strati grafittici in corrispondenza di piccole anomalie strutturali, a formare complessi superficiali in grado di conferire al carbone una certa reattività. In particolare, la presenza di ossigeno, e quindi dei gruppi funzionali ad esso associati, ha un ruolo dominante nel comportamento chimico del carbone stesso. La sua struttura nutre una spiccata affinità per gli atomi di ossigeno, la cui elettronegatività ben si coniuga con gli elettroni del piano π del piano grafittico (Matson e Mark, 1971).

Secondo Boehm (2002), le possibili strutture chimiche che possono realizzarsi sulla superficie di un carbone attivo possono sostanzialmente distinguersi in sei categorie:

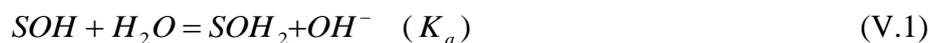
- - gruppi funzionali carbossilici (carbossili e anidridi carbossiliche)
- - gruppi funzionali lattionici o lattolici;
- - gruppi funzionali fenolici;
- - gruppi funzionali carbonilici (carbonili e chinoni);
- - gruppi funzionali pironici;

· -eterocicli con atomi di ossigeno sostitutivi del carbonio nell'anello aromatico superficiale (xanteni o eteri)

In particolare, si può affermare che una carica negativa può risultare dalla dissociazione di complessi a carattere acido, quali quelli carbossilici e quelli fenolici, mentre una carica positiva può essere legata alla presenza di complessi superficiali a carattere basico, quali quelli pironici, o alla presenza di una zona ricca di elettroni nella struttura grafitica in grado di attrarre protoni.

Le caratteristiche e l'abbondanza relativa di essi risultano essere funzione del particolare trattamento di attivazione effettuato sul carbone grezzo. In particolare, temperature basse e presenza di ossigeno tendono a conferire un carattere acido al carbone (*L-carbons*), mentre temperature più elevate e ambiente privo di ossigeno determinano un carattere di tipo basico (*H-carbons*) (Matson e Mark, 1971). Dalla loro presenza può dipendere la possibilità di adsorbire taluni composti in matrice acquosa, al punto che, in alcuni casi, per aumentare la capacità di adsorbimento dei carboni è possibile anche impregnarli con sostanze che aumentino ulteriormente la loro reattività superficiale, opportunamente scelte in base all'inquinante da rimuovere.

Indicando con $-SOH$ il generico gruppo funzionale presente sulla superficie del carbone, esso può interagire con gli elettroliti in soluzione cedendo o acquistando un catione, mediante il semplice schema (V.1, V.2):



Alla luce di quanto detto, appare chiara l'influenza del pH della soluzione sul comportamento chimico dei carboni attivi nelle acque, in grado di influenzare gli equilibri di specie chimiche cariche in soluzione. Per pHPZC si intende il valore di pH di una sospensione acqua/solido in corrispondenza del quale si osserva un uguale adsorbimento degli ioni H^+ e OH^- (detti "potential determining ions"). In queste condizioni la

carica elettrica presente sulla superficie del solido può non essere nulla. La condizione in cui le cariche positive e negative sulla superficie del solido si equivalgono è invece individuata da un valore del pH che si indica con p^HIEP (iso-electric point) (Noh and Schwartz, 1990; Bohem, 2002). Di conseguenza, per valori del pH della soluzione inferiori al valore p^HPZC la superficie esterna del carbone risulterà carica positivamente, viceversa per valori del pH maggiori del p^HPZC. In conclusione, carboni con un p^HPZC < 7 hanno caratteristiche acide, mentre quelli con p^HPZC > 7 sono basici; ma atteso che la carica superficiale può dipendere dal pH della soluzione, ne deriva che i carboni sono solidi anfoteri (Moreno-Castilla e Rivera-Utrilla, 2001).

Le costanti di dissociazione acida (*K_a*) e basica (*K_b*) dei gruppi funzionali superficiali sono parametri particolarmente utili nella valutazione delle interazioni superficie – mezzo elettrolitico. A seguito del loro regolare utilizzo, sulla superficie esterna del carbone aumenta la concentrazione degli inquinanti, fino ad una completa saturazione che ne pregiudica la capacità adsorbente. Per poter essere riutilizzati, i carboni devono essere sostituiti o sottoposti a trattamenti volti a ripristinare, seppur in parte, la capacità di legare a sé inquinanti.

Il processo di adsorbimento è inoltre caratterizzato da una elevata reversibilità (desorbimento), che permette di recuperare (per poi inviare allo smaltimento o al riutilizzo) la sostanza precedentemente adsorbita, il solvente precedentemente adsorbito viene estratto dal carbone e, se possibile, recuperato per essere riutilizzato. La rigenerazione serve per ripristinare le condizioni operative ottimali del carbone una volta raggiunto il grado di riempimento prestabilito.

La rigenerazione consiste nel desorbimento degli inquinanti, vale a dire in una rimozione dalla matrice solida che può avvenire essenzialmente in tre modi diversi: facendo passare attraverso il letto di carbone un gas inerte; utilizzando un flusso di vapor d'acqua o per via termica, utilizzando forni a letto fisso o rotanti. Al termine del trattamento la capacità adsorbente non viene ripristinata integralmente, per cui dopo una serie di cicli di utilizzo e rigenerazione il materiale va smaltito (EPA, 2000).

5.1.4 L'adsorbato

Le proprietà del soluto rappresentano uno dei parametri fondamentali nel processo di adsorbimento. Per quanto riguarda i composti inorganici, il fattore fondamentale sembra essere la presenza del soluto in forma neutra o ionica (Cooney, 1999).

In riferimento invece ai composti organici, il fattore chiave è la solubilità del composto. In particolare, esiste una regola, nota come regola di Lundelius, che permette di fare una previsione sul grado di adsorbimento di un determinato soluto, in base alle sue proprietà chimiche. Secondo tale regola un composto è tanto maggiormente adsorbibile quanto minore è la sua solubilità nel solvente. Ciò può essere spiegato considerando che maggiore è la solubilità, più forte è il legame soluto solvente e, quindi, minore è la capacità di adsorbimento. La regola di Lundelius non è però sempre rispettata: vi sono molti casi a sostegno di tale teoria, ma anche molte eccezioni. La solubilità di un composto dipende anche dalla lunghezza della molecola in maniera inversamente proporzionale. Il legame tra la capacità di adsorbimento e le caratteristiche del soluto è descritto dalla regola di Traube (un caso particolare della regola di Lundelius), secondo la quale l'adsorbimento di sostanze organiche aumenta fortemente quando ci sono serie omologhe (Weber, 1972). Un altro parametro fondamentale è la dimensione della molecola. A volte accade che molecole appartenenti a una determinata classe di composti possono adsorbire più velocemente rispetto ad altre molecole di dimensioni minori ma appartenenti ad una famiglia differente (Weber, 1972). Infine, la struttura molecolare gioca un ruolo fondamentale nel processo di adsorbimento. I composti aromatici sono solitamente più adsorbibili di quelli alifatici aventi simili dimensioni molecolari; i composti con catena ramificata sono in genere più adsorbibili rispetto a quelli con catena lineare; l'effetto della presenza di gruppi sostituenti dipende molto dalla posizione (orto, meta, para) in cui ricadono (Cooney, 1999).

5.1.5 pH

Il pH gioca un ruolo fondamentale nel processo di adsorbimento. In particolare, l'adsorbimento di sostanze organiche presenti in una soluzione acquosa diminuisce all'aumentare del pH. In molti casi questo fenomeno è causato dalla neutralizzazione delle cariche negative presenti sulla superficie del carbone attivo con un conseguente aumento della concentrazione di ioni H. Quest'effetto è ovviamente correlato alle diverse tipologie di carbone, poiché le cariche superficiali sono strettamente correlate alla composizione del materiale di base e alla metodica di attivazione dell'adsorbente (Weber, 1972). In generale, è possibile osservare che, a parità di concentrazione della specie adsorbita, l'effetto del pH si traduce nell'insorgere di meccanismi di competizione tra il soluto da adsorbire e gli ioni H⁺ ed OH⁻ (Stumm e Morgan, 1986). In particolare, nelle figura 5.2 viene rappresentato l'andamento della capacità di adsorbimento di cationi ed anioni metallici in funzione del pH. A parità di concentrazione in soluzione, l'adsorbimento delle specie cationiche (Fig 5.2) aumenta al crescere del pH, mentre per le specie anioniche si osserva un risultato opposto. Da un punto di vista fenomenologico il risultato può essere interpretato con un meccanismo competitivo tra i cationi e gli ioni H⁺ e tra gli anioni ed OH⁻.

Nel caso delle specie anioniche adsorbite su carbone è altresì possibile ipotizzare un meccanismo di reazione che preveda l'adsorbimento di ioni H⁺ sui siti attivi, σH, del sorbente e il successivo attacco della specie anionica, A⁻ (Holl e Horst, 1997; Benjamin e Bloom, 1981, Singh et al., 1996): σH + H = σH₂⁺ σH₂⁺ + A⁻ = σH - H⁺ A⁻ (Fig.5.3)

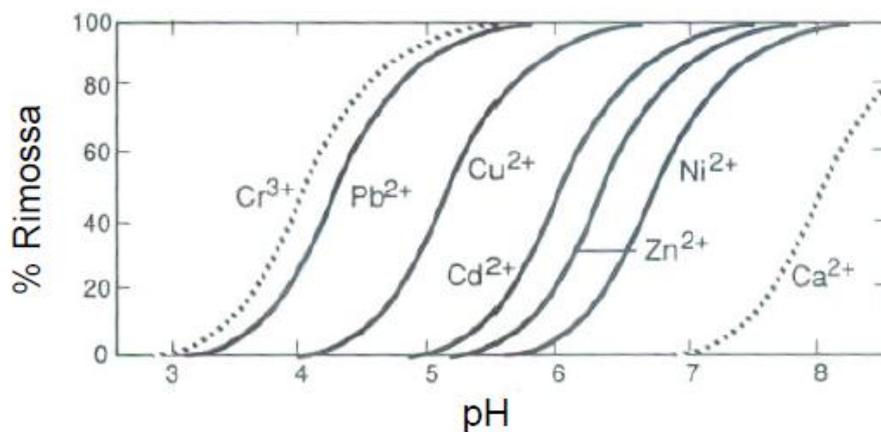
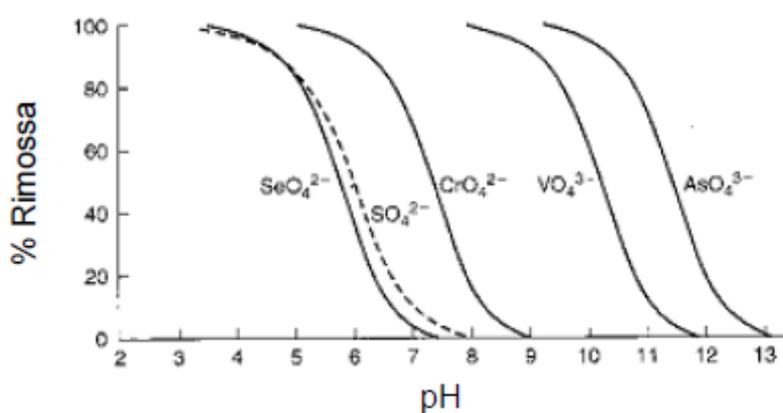
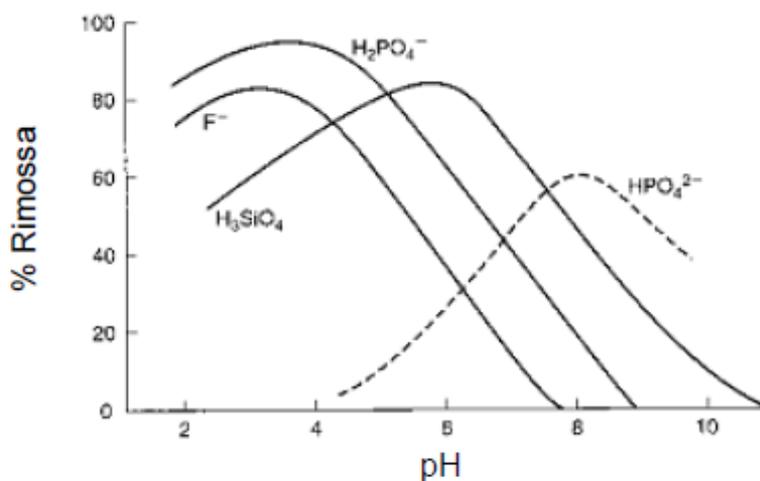


Figura 5.2 Adsorbimento di specie cationiche in funzione del Ph



(a)



(b)

Figura 5.3 Adsorbimento di specie metalliche anioniche in funzione del Ph su diverso sorbente a) Idrossido di ferro Fe(OH)₂ b) Geattite α-FeOOH. Concentrazione: 5x10⁻⁷M

5.1.6 Temperatura

Le reazioni che avvengono durante il processo di adsorbimento sono esotermiche. Ciò equivale a dire che il processo migliora al diminuire della temperatura.

I parametri fondamentali che caratterizzano la dipendenza del processo dalla temperatura sono il *calore di adsorbimento*, ΔH , che rappresenta la quantità di calore sviluppata durante il processo, e l'*energia di attivazione*, E_a , correlata alla velocità di adsorbimento attraverso l'equazione di Arrhenius (V.3):

$$\ln k = \ln A_f - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{V.3})$$

dove k è la costante di velocità, A_f è il fattore pre-esponenziale, E_a è l'energia di attivazione, R è la costante universale dei gas e T è la temperatura.

Sebbene i parametri descritti pocanzi sono utili per studiare i meccanismi di adsorbimento, nel trattamento delle acque e delle acque reflue le normali variazioni di temperatura generano solitamente degli effetti trascurabili sul processo.

5.1.7 Adsorbenti non convenzionali

I materiali derivanti dagli scarti agro-industriali mostrano una buona capacità adsorbente per la rimozione di diversi contaminanti. I materiali di scarto, essendo economici, presenti in elevate quantità ed eco compatibili rappresentano una valida opzione per il trattamento delle acque reflue. Negli ultimi anni, grande attenzione è stata volta allo studio di questa tipologia di materiali utilizzati come adsorbenti a basso costo.

Ad esempio, materiali di scarto della lavorazione del tè sono stati utilizzati per la rimozione di metalli (Cay et al., 2004; Amarasinghe e Williams, 2007; Wasewar et al., 2009) e di coloranti dalle acque (Hameed, 2009, Uddin et al., 2009). Materiali di scarto della lavorazione del caffè sono stati ampiamente studiati come adsorbenti per la rimozione

di diversi contaminanti (Utomo e Hunter, 2006; Franca et al., 2009; Oliveira et al., 2009). Inoltre, tra gli scarti di lavorazione agro-industriali rientrano gli scarti della frutta, come ad esempio i gusci di noci (Ahmadpour e Do, 1997; Toles et al., 1998), arachidi (Wafwoyo et al., 1999), mandorle (Christopher e Wayne, 2002), i noccioli di albicocca (Soleimani e Kaghazchi, 2008) e di ciliegie (Lessier et al., 1994).

Adsorbenti non convenzionali sono stati anche preparati a partire da scarti delle attività industriali, che solitamente generano grandi quantità di rifiuti solidi come sottoprodotti della lavorazione. Questa tipologia di materiali rappresentano rifiuti da smaltire. Il loro utilizzo come adsorbenti può comportare quindi diversi vantaggi. Ad esempio, la riduzione di volumi di rifiuto da smaltire e la realizzazione di adsorbenti a costi bassissimi. In ragione proprio del loro costo contenuto, non vi è la necessità della rigenerazione. In letteratura sono presenti numerosi lavori che trattano la rimozione di diversi contaminanti tramite l'utilizzo di adsorbenti a basso costo preparati, con e senza trattamento, da diversi scarti di lavorazione. Un esempio sono le ceneri degli impianti termici per la rimozione di metalli (Alinnor, 2007), arsenico (Li et al., 2009), fenoli (Kao et al., 2000); rifiuti derivanti dall'industria dell'acciaio (Dimitrova, 1996; Oguz, 2004; Jha et al., 2008) e dell'alluminio (Cengeloglu et al., 2002; Huang et al., 2008); rifiuti derivanti dall'industria dei fertilizzanti (Namasivayam e Prathap, 2005; Gupta et al., 2007), della carta (Calce et al., 2002; Mendez et al., 2009) e dalle concerie (Fathima et al., 2005; Oliveira et al., 2008).

5.2 I FONDAMENTI DEL PROCESSO DI ADSORBIMENTO

L'adsorbimento è un fenomeno superficiale di attrazione molecolare che si verifica al contatto di due fasi: una fase solida, caratterizzata dall'adsorbente, e una fase liquida o gassosa, denominata adsorbato. Il processo di adsorbimento in un sistema solvente-soluto-solido avviene a seguito di due fattori:

- bassa affinità tra soluto e solvente;
- alta affinità tra soluto e solido.

Il grado di solubilità di una sostanza disciolta nel liquido è sicuramente il parametro più significativo nella determinazione del grado di affinità esistente tra soluto e solvente. È chiaro che più una sostanza ha caratteristiche di affinità con il solvente – nel caso di una soluzione acquosa si parlerà di *idrofilia* – minore sarà l'adsorbimento sull'interfaccia solida. Inversamente, una sostanza *idrofobica* sarà maggiormente adsorbita.

In riferimento al secondo fattore, relativo all'affinità tra il soluto e il solido, vanno considerate tre diverse tipologie di forze di attrazione:

- forze elettrostatiche;
- forze di Van der Waals;
- forze di natura chimica.

Nel primo caso si. L'adsorbimento avviene, infatti, a seguito della presenza di forze elettrostatiche che permettono il legame tra gli ioni dell'adsorbato e le cariche presenti sulla superficie dell'adsorbente.

L'adsorbimento che avviene a seguito delle forze di Van der Waals è generalmente denominato *adsorbimento fisico*. Esso avviene a basse temperature (con valori pressoché prossimi a quelli ambientali) e non è “sito-specifico”: le molecole di adsorbato non si legano a un determinato sito ma sono piuttosto libere di subire movimenti traslazionali sull'interfaccia. Le forze di Van der Waals sono deboli forze intermolecolari e per questo motivo il processo viene considerato reversibile.

Se l'adsorbato subisce interazioni di tipo chimico con l'adsorbente allora si parla di *adsorbimento chimico*. Le molecole “adsorbite chimicamente”, a differenza del caso precedente, non sono libere di muoversi sulla

superficie poiché l'adsorbato forma dei legami localizzati molto forti con i siti dell'adsorbente. L'interazione chimica tra l'adsorbente e l'adsorbato è favorita dalle alte temperature: le reazioni chimiche, infatti, procedono più velocemente ad alte temperature rispetto alle basse.

La maggior parte dei fenomeni di adsorbimento avviene a seguito dell'interazione dei tre meccanismi. Non è facile distinguere, quindi, tra adsorbimento fisico e chimico.

In generale è comunque possibile distinguere quattro fasi durante il processo:

1. trasporto all'interno della soluzione;
2. trasporto per diffusione all'interno del film liquido;
3. trasporto all'interno dei pori;
4. adsorbimento.

La prima fase è relativa al movimento delle sostanze da adsorbire all'interno della soluzione fino al raggiungimento del film liquido stagnante che circonda la superficie dell'adsorbente. Il trasporto per diffusione attraverso il film liquido consiste nel trasporto di massa delle sostanze oggetto di interesse, mediante fenomeni di diffusione, attraverso il film liquido stagnante fino al raggiungimento dei pori dell'adsorbente. Lo step successivo riguarda il trasporto della sostanza da adsorbire all'interno dei pori dell'adsorbente per effetto di meccanismi di diffusione molecolare nel liquido contenuto nei pori e di diffusione sulla superficie del materiale solido. L'adsorbimento vero e proprio avviene quando le sostanze si legano all'adsorbente in corrispondenza dei siti attivi di adsorbimento.

5.3 ISOTERME DI ADSORBIMENTO

Abbiamo già espresso la definizione di adsorbimento come processo tale per cui le molecole di una sostanza, presente in fase fluida, vengono attratte e tendono ad accumularsi sulla superficie di un solido, che viene considerato “attivo” nei loro confronti.

Da un punto di vista termodinamico è possibile osservare che, trattandosi di un processo spontaneo ($G < 0$) e caratterizzato da una diminuzione dell'entropia della sostanza adsorbita e inglobata nel solido ($S < 0$), l'adsorbimento è un fenomeno esotermico ($\Delta H < 0$) e come tale risulta essere favorito da valori bassi della temperatura.

Il legame tra “adsorbato” (la fase gassosa) e “adsorbente” (la fase solida) è normalmente di tipo fisico, caratterizzato da forze di debole intensità. Più raramente, e per casi particolari, il legame è di tipo chimico (chemiadsorbimento), cioè caratterizzato da processi di diversa natura ed intensità, di gran lunga superiore.

Affinché un processo di adsorbimento in un sistema liquido/solido sia efficiente, deve avvenire la rimozione del soluto o dei soluti dalla soluzione e il loro conseguente adsorbimento sulla superficie del materiale adsorbente. In particolare, quando la concentrazione del soluto in soluzione è in equilibrio dinamico con la concentrazione del soluto sulla superficie, si dice che si è raggiunto l'equilibrio. In altre parole, quando la velocità di adsorbimento risulta uguale a quella di deadsorbimento, allora la condizione di equilibrio termodinamico è stata raggiunta, il che equivale a dire che la capacità adsorbente del materiale risulta esaurita. Il raggiungimento dell'equilibrio, quindi, permette di valutare la capacità di adsorbimento di un materiale nei confronti di un determinato contaminante. La capacità teorica di adsorbimento viene espressa tramite le isoterme di adsorbimento, rapportando, cioè, ad una determinata temperatura, la quantità di soluto adsorbita per unità di adsorbente, ω , alla concentrazione C di soluto in soluzione all'equilibrio. Comunemente, ω aumenta all'aumentare della concentrazione C , ma non in maniera direttamente proporzionale

La quantità di soluto adsorbita per unità di adsorbente ω rappresenta la capacità di adsorbimento di un determinato materiale e si esprime come segue (V.4)

$$\omega = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{V.4})$$

dove m è la massa di materiale adsorbente, C_0 e C_e rappresentano rispettivamente la concentrazione iniziale e all'equilibrio della specie di interesse in soluzione (Fig.5.4).

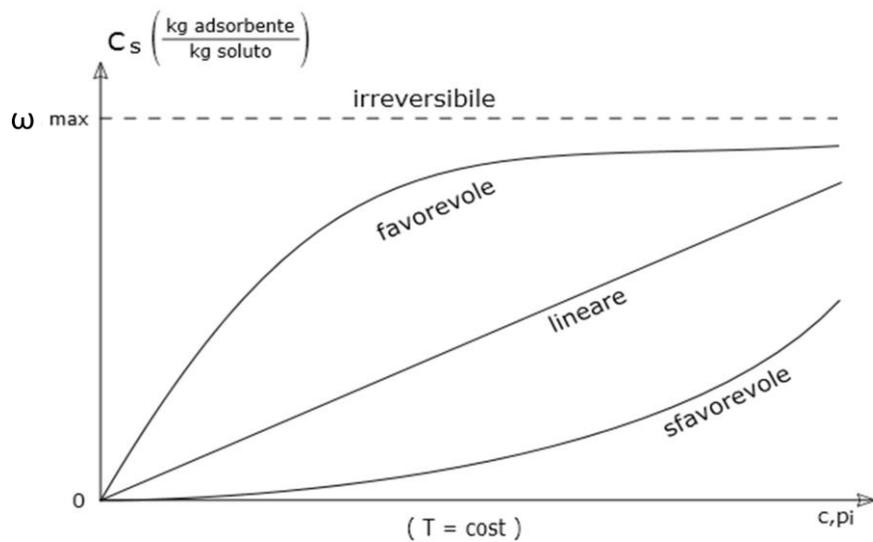


Figura 5.4 Meccanismi di adsorbimento

Le isoterme sperimentali sono state classificate da Giles (1974) in quattro classi (S, L, H, C) e cinque sottogruppi (1, 2, 3, 4, mx) per ogni classe. La divisione in classi si basa sulla pendenza della parte iniziale della curva; i sottogruppi si differenziano per l'andamento della seconda parte della curva. Queste differenze rispecchiano differenti meccanismi di adsorbimento e diverse interazioni soluto-solvente-sorbente. La classificazione delle isoterme secondo Giles (1974) è riportata in figura 5.5.

La pendenza iniziale dipende dalla variazione del numero dei siti attivi disponibili per l'adsorbimento all'aumentare della quantità di soluto adsorbito.

Per isoterme di tipo S (chiamate così per la forma), il numero di siti attivi aumenta all'aumentare dell'adsorbimento e l'isoterma presenta una curvatura verso l'alto. In tal caso le interazioni superficie soluto sono meno forti sia delle interazioni soluto-soluto che di quelle superficie-solvente e l'adsorbimento è definito co-operativo.

L'isoterma di tipo L (da Langmuir) presenta una curvatura verso il basso connessa alla diminuzione dei siti attivi disponibili all'aumentare dell'adsorbimento. In tal caso le interazioni superficie-soluto sono più forti di quelle superficie-solvente e soluto-soluto

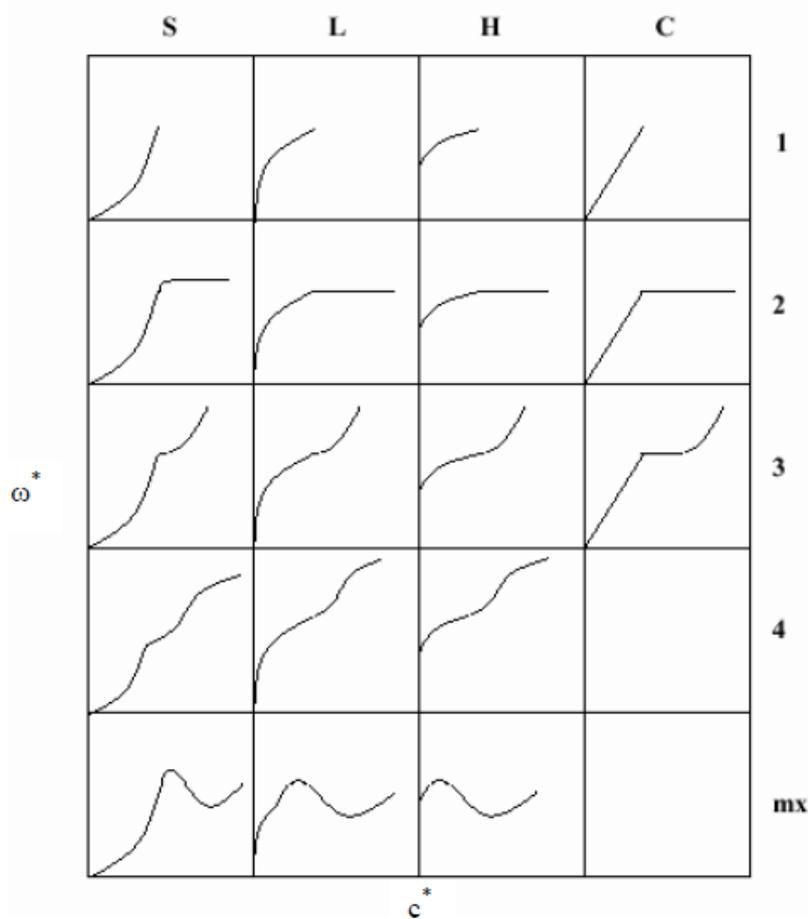


Figura 5.5 Classificazione di Giles delle isoterme adsorbimento

Nel caso dell'isoterma di tipo H (*high affinity*), il soluto ha un'affinità estremamente elevata per la superficie e a basse concentrazioni il soluto è completamente adsorbito sul solido, dando vita ad una curva a pendenza iniziale pressoché verticale.

L'isoterma di tipo C (*constant partition*) è caratterizzata da un andamento iniziale di tipo lineare, rappresentativo di un numero di siti attivi costanti all'aumentare del grado di ricoprimento.

Il tratto finale delle isoterme può presentare sia un andamento asintotico orizzontale che un flesso. L'inizio del tratto asintotico o del flesso indicano il grado di ricoprimento per il quale un monostrato è completo.

L'andamento asintotico (sottogruppo 2) è rappresentativo di condizioni di saturazione della superficie in cui il soluto è più affine al solvente che alle molecole già adsorbite. La crescita dopo un punto di flesso (sottogruppo 3) indica che il monostrato ha pressoché la stessa affinità per il soluto della superficie iniziale. Più raramente l'isoterma presenta un nuovo tratto asintotico dopo un punto di flesso. Questa condizione (sottogruppo 4) indica la formazione di multilayer di soluto adsorbito oppure una sorta di attivazione di nuovi siti, divenuti disponibili dopo la saturazione di quelli a maggiore energia. In alcuni casi, in verità piuttosto rari, l'isoterma può presentare un massimo, (sottogruppo mx) in cui, alle alte concentrazioni di soluto, l'attrazione soluto-soluto aumenta più rapidamente dell'attrazione soluto-superficie.

La teoria generalizzata per la descrizione del fenomeno dell'adsorbimento fisico è stata sviluppata da Gibbs (1928) in base a considerazioni puramente termodinamiche. Tuttavia, l'applicazione di questo modello è riservata ad un numero limitato di casi reali e, pertanto, i modelli di adsorbimento sono generalmente sviluppati in base a considerazioni empiriche o solo parzialmente teoriche.

Per la realizzazione delle isoterme di adsorbimento, è necessario studiare come varia la concentrazione dell'adsorbato nel tempo (Ct), fino al raggiungimento della condizione di equilibrio, al variare della concentrazione della specie di interesse o di quella di adsorbente. A questo punto, nota la cinetica di adsorbimento di un determinato composto, è noto anche il valore di concentrazione all'equilibrio dell'adsorbato ancora presente di soluzione.

Una volta calcolati questi due parametri è possibile procedere alla realizzazione dell'isoterma di adsorbimento.

I modelli di adsorbimento sviluppati nel tempo sono tutti basati su considerazioni di carattere empirico e permettono l'interpretazione del fenomeno mediante equazioni parametriche; i principali fanno riferimento a tre differenti teorie, da cui sono tratte numerose e differenti equazioni:

- Teoria della Condensazione Capillare (Equazione di Kelvin)
- Teoria del Potenziale di Polanyi (Equazioni di Dubinin-Radushkevich e Dubinin-Astakhov)
- Teoria di Langmuir (Equazioni di Langmuir, Freundlich, Henry, B.E.T., ecc.)

La teoria della Condensazione Capillare è espressamente formulata per l'adsorbimento di vapori; essa ipotizza che l'adsorbimento su solidi porosi avvenga in multilayer, e che i pori più piccoli siano completamente riempiti da sorbato allo stato liquido. Tale teoria è stata sviluppata per sistemi molto concentrati e come tale non trova molta attuazione nelle applicazioni più comuni (Ruthven, 1984).

La teoria del Potenziale di Polanyi (1932) fu sviluppata propriamente per i solidi microporosi e per i sistemi gas-solido; essa ipotizza l'esistenza di un campo di forze nelle immediate vicinanze della superficie del sorbente, dotato di un potenziale, detto di adsorbimento. Tale potenziale è definito come il lavoro fatto dalle forze di adsorbimento nel legare una certa molecola ed equivale alla variazione di energia libera di una sostanza tra il suo stato nel bulk liquido e la condizione di molecola adsorbita

In queste ipotesi, l'adsorbimento avviene secondo un progressivo riempimento del volume dei pori e avviene quando la forza del campo, indipendentemente dalla temperatura, è in grado di comprimere il soluto sulla superficie con una pressione parziale tale da determinarne la condensazione (Dubinin e Astakhov, 1971; Ruthven, 1984). La teoria è valida per un adsorbimento di tipo fisico e soluti non polari. Analogamente alla precedente, anche questa teoria prevede ipotesi di base che ne limitano l'applicabilità, specie per i sistemi solido-liquido diluiti quali sono quelli di interesse nei processi di riqualificazione della qualità delle acque, siano esse naturali che industriali.

Le isoterme di adsorbimento per sistemi monocomponente (cioè nei quali l'adsorbato sia costituito da una singola specie chimica) sono state classificate in maniera più dettagliata nel 1940 da Brunauer assieme a Lola S. Deming, W. Edwards Deming e Edward Teller in 5 tipologie differenti, in base alla loro forma. Tale classificazione è detta "classificazione di Brunauer" o "classificazione BDDT", dove tale acronimo indica le iniziali dei cognomi degli scienziati che l'hanno sviluppata. Secondo la classificazione BDDT, le isoterme favorevoli corrispondono al tipo I, mentre le isoterme sfavorevoli corrispondono al tipo III. La forma dell'isoterma dipende principalmente dalle dimensioni dei pori dell'adsorbente e dalla temperatura del sistema (Fig 5.6).

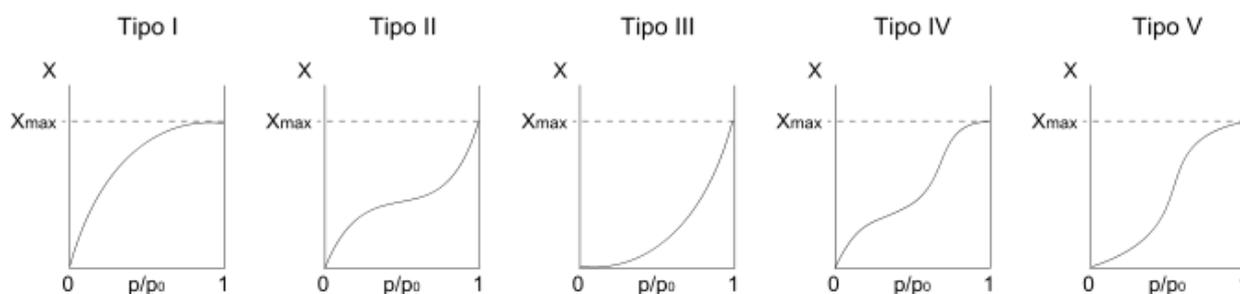


Figura 5.6 Forma delle 5 tipologie di isoterme secondo la classificazione BDDT. In ascissa è riportato il rapporto tra la pressione totale e la pressione parziale dell'adsorbente nel bulk del fluido, mentre in ordinata è riportata la capacità di adsorbimento.

5.3.1 Isoterma di Langmuir

L'equazione di Langmuir si basa su quattro importanti ipotesi (Fig. 5.7).

Si assume che:

1. l'adsorbimento avviene in corrispondenza di specifici siti sulla superficie del materiale adsorbente;
2. ogni sito può legare solo una molecola della specie adsorbente;
3. l'energia di adsorbimento (cioè la forza del legame che si crea tra la superficie e le specie adsorbenti) è la stessa per tutti i siti;
4. non esistono forze di interazione tra adiacenti molecole adsorbite.

Poiché il numero di siti specifici per unità di peso di adsorbente è fisso, l'adsorbimento avverrà fino alla completa occupazione di tutti i siti. Ciò generalmente corrisponde all'assunzione della presenza di un unico strato di molecole adsorbite sulla superficie.

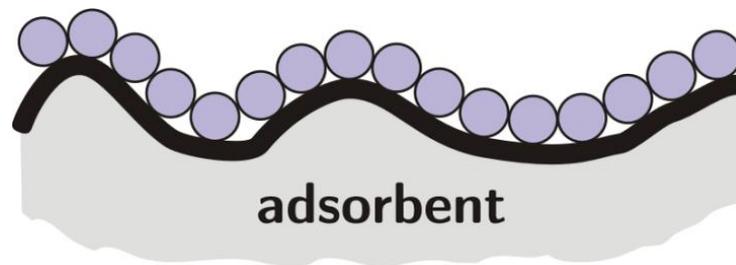


Figura 5.7. Rappresentazione dell'ipotesi di Langmuir di ricoprimento monostrato

L'isoterma di Langmuir è espressa dalla seguente equazione (V.5):

$$\omega = \frac{\omega_{MAX} KC}{1 + KC} \quad (V.5)$$

dove ω già definita precedentemente, è la massa di adsorbato per unità di adsorbente, ω_{MAX} è il numero di moli di soluto adsorbito per unità di peso di adsorbente quando uno strato monomolecolare completo è raggiunto sulla superficie, k è una costante correlata all'energia e C è la concentrazione della specie di interesse all'equilibrio.

Una rappresentazione dell'andamento dell'isoterma di Langmuir è riportata in Figura 5.8

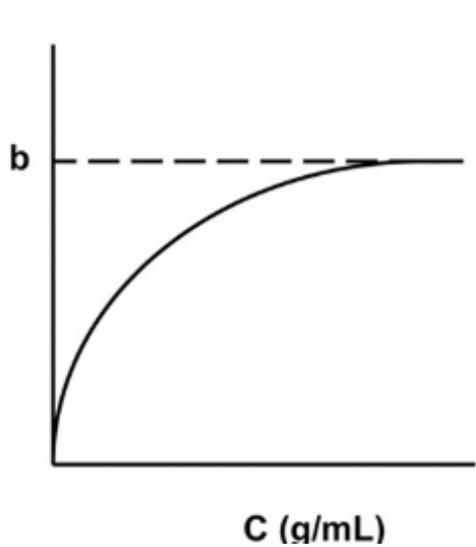


Figura 5.8 Isoterma di Langmuir

Linearizzando l'equazione V.5, si ottiene la seguente equazione:

$$\frac{1}{\omega} = \frac{1}{\omega_{MAX}} + \frac{1}{\omega_{MAX} K C_e} \quad (V.6)$$

L'equazione di Langmuir risulta particolarmente utile per la descrizione dell'equilibrio di numerosi sistemi, anche se le ipotesi alla base di tale teoria non sono propriamente applicabili all'adsorbimento delle acque potabili e delle acque reflue

5.3.2 Isoterma B.E.T.

L'isoterma B.E.T., dai nomi dei suoi formulatori Brunauer, Emmett e Teller (1938), è un'estensione del modello di Langmuir valida nell'ipotesi di adsorbimento multilayer sulla superficie del solido.

$$\omega = \frac{\omega_{MAX} \cdot K \cdot C}{[1 - (C/C_s)(K \cdot C/C_s)] \cdot [1 - (C/C_s)]} \quad (V.7)$$

L'equazione BET (Fig.9) ipotizza la formazione di multistrati gassosi sulla superficie del carbone a seguito del contatto di gas adsorbibili (come ad esempio l'azoto) e la superficie del carbone.

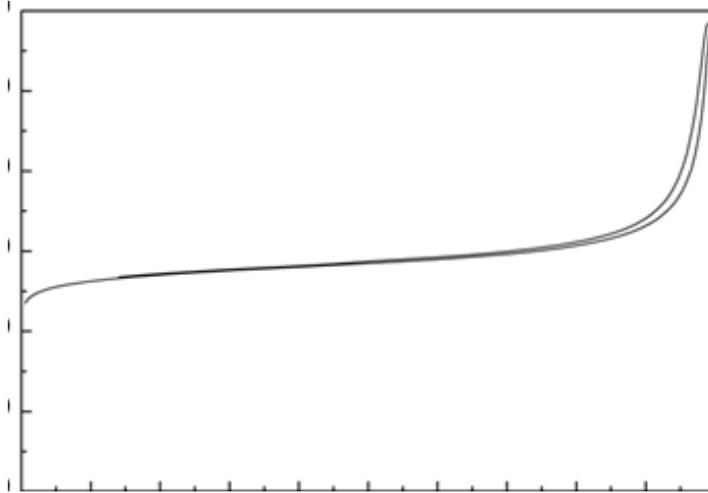


Figura 5.9 *Isotherme BET*

In origine fu formulata per interazioni gas-solido e tale equazione è fondata sull'ipotesi secondo cui il numero dei siti è esattamente definito ed il soluto adsorbito sul primo strato segue le ipotesi del modello di Langmuir, mentre quello adsorbito sugli strati successivi al primo adsorbe con un meccanismo simile alla condensazione (Fig. 5.10)

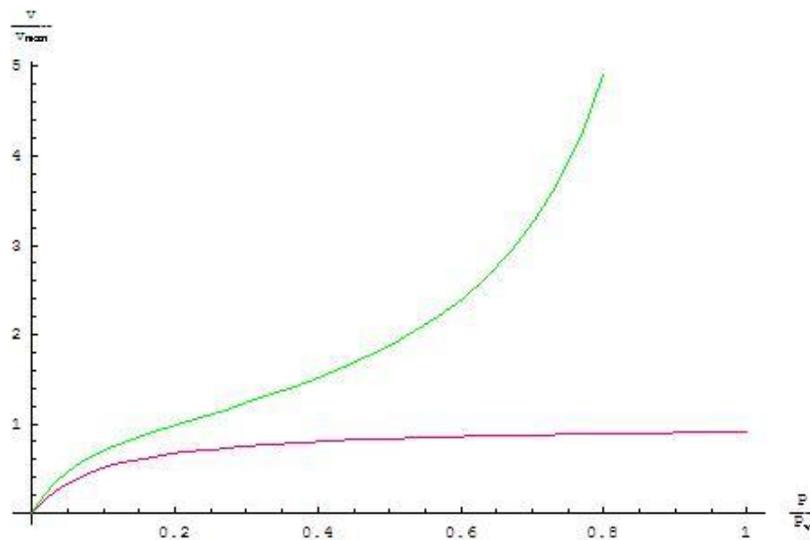


Figura 5.10 *Isotherme di Langmuir (rosa) e BET (verde)*

Di conseguenza l'entalpia di adsorbimento per il primo strato, costante per tutti i siti in esso presenti, risulta differente da quella per gli strati successivi, che risulta pari all'entalpia di liquefazione

5.3.3 Isoterma di Frumkin (Fowler-Guggenheim)

L'isoterma di Frumkin, nota anche come isoterma di Fowler-Guggenheim, si fonda sulle ipotesi di base del modello di Langmuir ma nella sua formulazione tiene in conto le interazioni tra molecole adsorbite (V.8) (Stumm e Morgan, 1996)

$$\theta = \frac{K \cdot C \cdot \exp(\alpha\theta)}{1 + K \cdot C \exp(\alpha\theta)} \quad (\text{V.8})$$

Con K : costante di equilibrio termo-dinamica Θ : w/w_{max} ; α : coefficiente di interazione

5.3.4 Isoterma di Freundlich

L'isoterma di Freundlich è quella più comunemente applicata per descrivere il comportamento dei carboni attivi utilizzati nel trattamento delle acque reflue e di approvvigionamento. Essa si basa sull'ipotesi che adsorbente presenti una superficie eterogenea costituita da punti nei quali il calore di adsorbimento si riduce esponenzialmente con il grado di ricoprimento. L'isoterma di Freundlich è espressa dalla seguente relazione (V.9):

$$\omega = K \cdot C^n \quad (\text{V.9})$$

$k = aRTp/\sin(np)$; T =temperatura, K n : funzione dell'energia di legame, $0 < n < 1$

In Figura 5.11 è riportato l'andamento dell'isoterma di Freundlich.

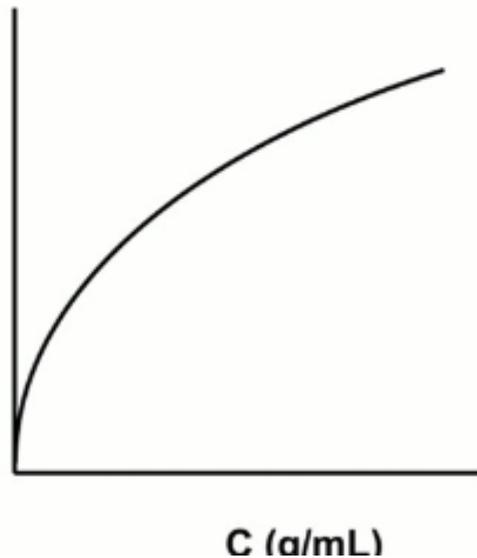


Figura 5.11 *Isoterma di Freundlich*

Noto, quindi, dal grafico la pendenza della retta e l'intercetta (per $C=1$) è possibile calcolare rispettivamente n e K_f . Una volta calcolati i parametri caratteristici delle isoterme di Freundlich e di Langmuir, si valuta quale delle due descrive il processo di adsorbimento in modo migliore

5.3.5 Isoterma di Henry

Vale la pena osservare che tutti i modelli sin qui descritti si riducono all'isoterma di Henry per valori sufficientemente bassi del range di concentrazione in fase liquida. Ciò rappresenta la condizione di una stessa energia di legame per tutti i siti attivi. In altre parole, si può affermare che (V.10)

$$\omega = H \cdot C \tag{V.10}$$

dove H è la costante di Henry e K è la costante di equilibrio termodinamico presente in tutti i modelli sin qui analizzati.

5.4. ADSORBIMENTO IN SOLUZIONE ACQUOSA

Sebbene concettualmente identici, i processi di adsorbimento in fase gassosa ed in fase liquida presentano alcune significative differenze. Infatti, nel caso di adsorbimento in correnti gassose, i parametri più rappresentativi per la descrizione del fenomeno sono la temperatura, la composizione della miscela gassosa di partenza, la forma chimica dell'elemento in esame e, ovviamente, il tipo di sorbente utilizzato.

Nel caso dell'adsorbimento nei liquidi, ed in particolare in soluzioni elettrolitiche, la descrizione dei fenomeni di adsorbimento presenta maggiori difficoltà. Infatti, mentre nelle correnti gassose è nota a priori la forma chimica in cui la molecola è adsorbita, nelle soluzioni acquose non è possibile conoscere a priori quale sia la specie chimica realmente adsorbita. Il fenomeno risulta non solo dipendente dalla composizione della soluzione e da pH, forza ionica e temperatura, che definiscono le concentrazioni relative delle specie ioniche in soluzione, ma anche dalle specifiche interazioni tra la superficie solida e ognuna delle specie ioniche presenti. In particolare, l'adsorbimento è fortemente influenzato sia dalle proprietà fisiche del sorbente (porosità, distribuzione dei pori ecc.) che dalle caratteristiche dei gruppi funzionali superficiali e dalla loro affinità per il soluto che si vuole adsorbire. Boehm (1966, 2002), afferma che i gruppi funzionali più abbondanti sulla superficie di tipici carboni attivi sono i carbonilici, i carbossilici, i fenolici e i lattonici e che la loro percentuale relativa influenza le proprietà adsorbenti del materiale, in base alla interazione più o meno favorevole di tali gruppi con lo specifico soluto. Inoltre, la ben nota capacità riducente di alcuni di questi gruppi funzionali (fenolici e chinonici in particolare) e degli stessi gruppi metilici presenti sulla superficie del carbone attivo, fa sì che debbano essere considerate anche reazioni di ossido-riduzione tra carbone attivo e ione metallico, che, tra l'altro, comportano variazioni sia delle caratteristiche della soluzione che del carbone stesso (Lakatos, 2002). Le reazioni di ossido riduzione superficiale risultano di complessa valutazione a causa delle scarse informazioni disponibili sulla struttura superficiale dello specifico carbone. Le stesse reazioni superficiali di

ossido-riduzione possono portare alla formazione di composti ridotti facilmente precipitabili sulla superficie del carbone (Benjamin, 2002, Alfara *et al.*, 2004). Questo fenomeno, noto come microprecipitazione, comporta un incremento della capacità di cattura dei materiali sorbenti secondo meccanismi differenti da quelli dell'adsorbimento vero e proprio. La distinzione tra i due processi non è, tuttavia, di semplice individuazione.

Al fine di aumentare la capacità di adsorbimento sono stati spesso realizzati carboni attivi impregnati con sostanze che interagiscono favorevolmente con il soluto, determinando così un maggiore adsorbimento.

5.5 ADSORBIMENTO MULTICOMPONENTE

Nel trattamento delle acque potabili e delle acque reflue, il processo di adsorbimento viene utilizzato per la rimozione non di un singolo composto ma di una miscela di composti, che tendono a competere per i siti di adsorbimento. È da notare che alcuni siti possono adsorbire solo alcuni soluti e, quindi, non tutti i soluti competono per lo stesso sito di adsorbimento. La competizione per i vari siti di adsorbimento dipende da alcuni fattori, quali la dimensione molecolare dei composti da adsorbire, le loro concentrazioni e le loro affinità con il materiale adsorbente. Comunque, in generale, quando in soluzione sono presenti altri composti, la capacità di adsorbimento nei confronti di ciascuno di essi tende a diminuire, anche se non è detto che la capacità totale di adsorbimento sia inferiore a quella che si avrebbe con un'unica specie in soluzione (Cooney, 1999; Metcalf & Eddy, 2006).

I modelli di adsorbimento precedentemente descritti possono essere ora applicati a fenomeni di adsorbimento multicomponente. In particolare è possibile un'estensione dei modelli di Henry, Freundlich e Langmuir a tali sistemi.

Il modello di Henry risulta essere semplicemente additivo, in quanto ipotizza l'assenza di interazioni tra le diverse specie chimiche da adsorbire. Pertanto, nel caso di adsorbimento di N diverse specie

chimiche, l'espressione dell'isoterma di Henry risulta essere (V.11) (Benjamin, 2002):

$$\omega = \sum_{i=1}^N H_i c_i \quad (\text{V.11})$$

in cui c_i è la concentrazione della specie i -esima e H_i è la corrispondente costante di Henry. Non compare l'effetto di specie chimiche adsorbite diverse dal soluto.

Per quanto riguarda l'isoterma di Freundlich, l'espressione tipica per un sistema di N specie totali presenti in soluzione ed in competizione con il soluto A per gli stessi siti attivi è la seguente (V.12) (Benjamin, 2002):

$$\omega_A = K_A c_A \left(\sum_{i=1}^N a_{Ai} c_A \right)^{n_A-1} \quad (\text{V.12})$$

in cui c_A è la concentrazione della specie A , K_A è il coefficiente di Freundlich e a_{Ai} è un parametro che tiene conto dell'interazione tra la specie A e la i -esima delle M competitive.

A differenza degli altri due modelli, quello di Langmuir permette di distinguere tra diverse condizioni operative (Benjamin, 2002):

1. adsorbimento di N specie tra cui il soluto A su diversi siti attivi, in assenza, cioè, di fenomeni di competizione (V.16):

$$\omega = \sum_i \omega_i = \sum_{i=1}^N \frac{\omega_{MAXi} K_i c_i}{1 + K_i c_i} \quad (\text{V.16})$$

in cui ω_i è la ω relativa alla sola specie i -esima, ω_{max} è un parametro rappresentativo della massima capacità di adsorbimento del solido e K_i è la costante di Langmuir relativa alla specie i di cui c_i è la relativa concentrazione. In queste ipotesi il valore di ω_A è uguale al caso monocomponente

2. adsorbimento contemporaneo di N specie chimiche tra cui il soluto A in competizione per gli stessi siti attivi (V.17):

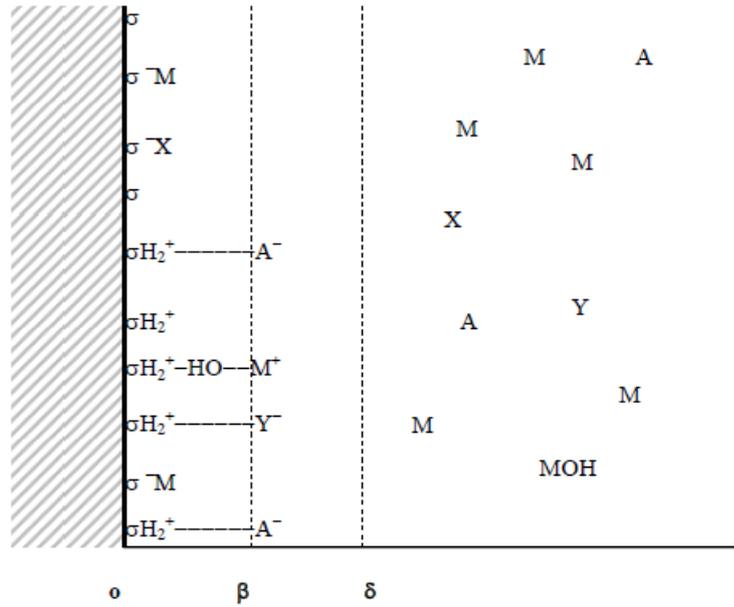
$$\frac{\omega}{\omega_{MAX}} = \frac{\sum_i K_i c_i}{1 + \sum_i K_i c_i} \quad (V.17)$$

Un maggiore approfondimento del fenomeno si traduce nella formulazione di modelli che permettano di correlare i meccanismi di adsorbimento e le interazioni tra una superficie solida ed un mezzo elettrolitico.

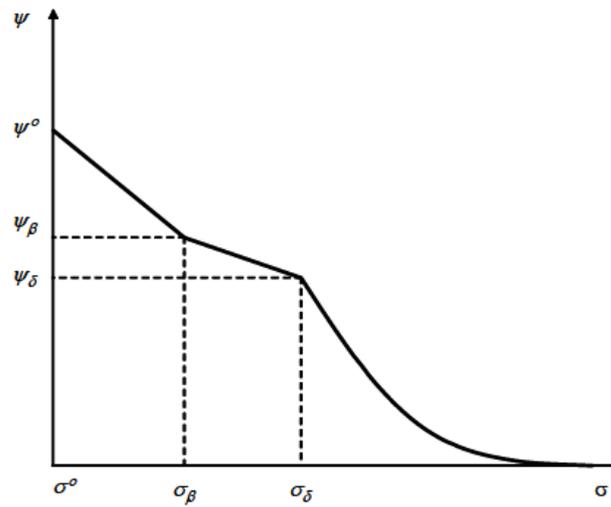
Queste sono principalmente connesse alla presenza di cariche elettriche sulla superficie immersa. Tali cariche portano alla realizzazione di campi elettrici all'interno della soluzione elettrolitica e la teoria più accreditata per descriverne le caratteristiche è quella del *Triplo Layer (TLM)*, schematizzato in figura 5.12 (Benjamin, 2002).

Supponiamo che la superficie sia carica negativamente (la situazione più comune nel caso di solidi sospesi nelle acque naturali), in tal caso, gli ioni di carica positiva tendono a concentrarsi in prossimità dell'interfaccia solido-liquido: si realizza uno strato compatto (*inner sphere* o *layer-o*) che tende a neutralizzare la carica elettrica della superficie e a ridurre il valore del potenziale elettrico. Attorno al primo strato, di segno positivo, si vanno ad accumulare gli ioni di segno meno presenti in soluzione: il risultato è un secondo layer (*outer sphere* o *layer β*) la cui carica elettrica bilancia quella presente nel layer-o. I due layer creano una sorta di dipolo elettrico attorno alla superficie solida. A contatto con il secondo layer tendono a disporsi ioni di carica positiva, mentre quelli di carica negativa tendono ad esserne respinti. Si realizza un terzo strato, detto *layer diffuso*, che si esaurisce progressivamente al crescere della distanza dalla superficie, cioè al diminuire del potenziale da essa generato. I valori dei potenziali elettrici in corrispondenza dei tre layer o, β e d si definiscono rispettivamente ψ_o , ψ_β e ψ_d (Fig.5.12). Sussiste inoltre la seguente relazione tra o valori delle cariche dei tre layer: $\sigma_\delta = -(\sigma_o - \sigma_\beta)$.

La presenza di una distribuzione superficiale di cariche elettriche è connessa sia all'esistenza di una carica elettrica netta sul solido dovuta alle sostituzioni isomorfe sia alle caratteristiche acido/base della superficie solida.



(a)



(b)

Figura 5.12 Schematizzazione del modello del triplp layer superficiale: (a) struttura del triplp layer, (b) andamento del potenziale elettrico ψ al variare della distanza superficiale

L'accoppiamento dei fenomeni di interazione superficie/soluzione e di adsorbimento ha portato alla realizzazione di modelli teorico/sperimentali (Stumm e Morgan, 1996; Chen e Lin, 2001; Benjamin, 2002) che permettono di trattare l'adsorbimento di ioni metallici nella forma M^{+n} , ipotizzando che lo ione possa adsorbirsi alla superficie sia mediante un meccanismo di interazione chimica diretta con i gruppi funzionali superficiali (adsorbimento nel layer- α o *inner-sphere*), sia mediante interazione con una molecola d'acqua adsorbita (adsorbimento layer- β o *outer-sphere*).

L'intrinseca eterogeneità nella struttura superficiale dei carboni attivi rende necessario uno studio specifico per ogni singolo tipo di carbone. Inoltre, a causa della presenza di differenti gruppi funzionali superficiali, l'ipotesi di una singola coppia di costanti acido/base può risultare riduttiva. Queste considerazioni limitano fortemente l'applicabilità del modello nel caso dei carboni attivi mentre esso è più ampiamente utilizzato per gli ossidi metallici.

In aggiunta a ciò è necessario ricordare che il modello è in grado di descrivere solo il caso di adsorbimento di uno ione in forma M^{+n} . Questa condizione si verifica solo in taluni casi mentre, in generale, la speciazione del sistema all'equilibrio ed i riscontri sperimentali evidenziano la necessità di considerare l'adsorbimento di più complessi ionici dei metalli con leganti diversi dalla sola acqua. Per questi motivi, l'estensione del modello ai sistemi carbone attivo/metallo/legante risulta complessa perché richiede di tener conto delle molteplici forme di interazione tra i tre componenti.

E' opportuno ricordare che l'individuazione delle specie adsorbite non è sempre di semplice realizzazione, in quanto l'adsorbimento di una specie rappresenta il suo allontanamento dalla soluzione ed implica lo spostamento dell'equilibrio verso la formazione della specie adsorbita. Di conseguenza, il fattore discriminante non può essere la concentrazione della specie in soluzione ma deve piuttosto collegarsi ad una specifica affinità con il carbone attivo.

Queste considerazioni trovano ampio riscontro nella letteratura scientifica, che presenta numerose indicazioni sulle possibili interazioni tra il carbone e le specie chimiche presenti in soluzione.

5.5.1 Modello IAST (Ideal adsorption solution theory)

La Ideal Adsorption Solution Theory (IAST) fu inizialmente sviluppata da Myers e Prausnitz (1965) per le miscele gassose ed estesa successivamente da Radke e Prausnitz (1972) alle soluzioni liquide diluite. Tale teoria consente una previsione dei dati di equilibrio (isoterme di adsorbimento) di composti in miscele multicomponente a partire dalla conoscenza delle isoterme relative agli stessi composti, ma nel caso monocomponente. Tale modello fonda le sue basi nella teoria di Gibbs e nell'espressione dell'isoterma omonima e, attraverso considerazioni di carattere termodinamico e legate agli equilibri solido-liquido sul modello di quelli liquido-gas, perviene ad una valutazione teoriche delle isoterme di adsorbimento per sistemi multicomponenti. La teoria è valida per un numero n di composti contemporaneamente presenti in soluzione e per ragioni espositive se ne riporta la trattazione relativa alla presenza in soluzione di due soli composti.

L'idea di base principale è che la fase adsorbita costituisca una soluzione termodinamicamente ideale, in equilibrio con la fase liquida, e che tale equilibrio possa essere trattato alla stessa maniera degli equilibri di fase liquido-gas.

Per quanto riguarda il solido adsorbente, il modello ipotizza che esso sia termodinamicamente inerte e che sia in possesso di un'area invariante con la temperatura e per tutti i soluti adsorbibili. Nonostante ciò, la presenza del solido va tenuta in debito conto in quanto sulla sua superficie avviene il processo di adsorbimento e quindi il passaggio liquido-solido per il composto che si adsorbe, secondo l'analogia con i sistemi liquido-vapore. Per tale motivo, la sua area disponibile all'adsorbimento diventa un grado di libertà addizionale del sistema, in quanto la massima quantità dei due soluti adsorbibile non è fissata solo

da un bilancio di materia che coinvolge la relativa fase liquida ma anche da una relazione che fissa l'area massima in cui tali soluti possono adsorbirsi e che la correla alle frazioni molari dei soluti sul solido. Tale relazione può essere espressa nella maniera seguente:

$$a = a_1^0 \cdot z_1 + a_2^0 \cdot z_2 \quad (\text{V.18})$$

in cui z_1 e z_2 è la frazione molare del composto i -esimo adsorbito in sistema multicomponente, che per i due composti è espressa come:

$$z_1 = \frac{\omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \quad (\text{V.19})$$

$$z_2 = \frac{\omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \quad (\text{V.20})$$

e in cui ω_1 e ω_2 rappresentano le capacità di adsorbimento dei composti multicomponente; e a_1 e a_2 rappresentano aree superficiali di solido per mole di adsorbato, rispettivamente di miscela multicomponente e di singolo soluto. In altre parole esse rappresentano le aree in cui è presente una mole di adsorbato in condizioni di equilibrio. La relazione (V.18) afferma che l'area in cui è presente una mole di miscela nel sistema multicomponente è pari al prodotto tra l'area in cui è presente una mole del composto 1 (nel caso monocomponente) e la frazione dello stesso composto sul solido a cui va sommato il prodotto omologo per il composto 2. In altri termini, nel sistema multicomponente, indipendentemente da chi si adsorbe, rimane fissata l'area totale in cui è presente una mole di miscela adsorbita e tale valore è legato all'estensione delle corrispondenti aree per il caso monocomponente.

Dalle relazioni (V.19, V.20), se dividiamo per il valore della superficie specifica di solido (superficie B.E.T.), otteniamo il rapporto tra massa di solido e mole di miscela (o soluto), ovvero:

$$\frac{1}{\omega_r} = \frac{1}{\omega_1^0} \cdot z_1 + \frac{1}{\omega_2^0} \cdot z_2 \quad (\text{V.21})$$

in cui ω_1^0 e ω_2^0 rappresentano le capacità di adsorbimento dei composti relative al sistema monocomponente e ω_r è la somma delle capacità di adsorbimento dei due composti nel caso multicomponente, definita semplicemente come:

$$\omega_r = \omega_1 + \omega_2 \quad (\text{V.22})$$

Da ciò deriva che il limite che coinvolge la superficie disponibile all'adsorbimento si traduce in un limite sulla quantità massima adsorbibile che satura il grado di libertà derivante dalla peculiarità dei sistemi solido-liquido: la fase solida è rappresentata dalla fase adsorbita, ma il solido è coinvolto nel processo in quanto è su di esso che avviene l'adsorbimento, e quindi introduce un ulteriore grado di libertà nel sistema.

Alla luce di quanto detto, per l'adsorbimento la regola delle fasi diventa:

$$\text{gradi di libertà} = n^\circ \text{ di componenti} - n^\circ \text{ di fasi} + 3$$

in cui né il solido, né il liquido (solvente) rientrano tra i componenti e le fasi sono quella solida (adsorbito) e quella liquida (composti in soluzione).

Ne consegue che se fissiamo il valore di 2 variabili intensive (temperatura e pressione) le composizioni delle due fasi a contatto non rimangono univocamente determinate, a differenza di quanto accade per i sistemi liquido-vapore. Infatti, fissando P e T abbiamo infinite coppie (C_i ; ω_i), quelle corrispondenti all'isoterma realizzata a quella T e P.

La variabile termodinamica intensiva che va a sommarsi alla P e alla T è la *spreading pressure* (π) del soluto; essa è definita come la differenza tra la tensione superficiale all'interfaccia solvente puro-solido e quella valutata per il sistema soluzione-solido alla stessa temperatura. Il suo valore è funzione della temperatura, del particolare soluto, della sua

concentrazione in soluzione. Fissando la spreading pressure, quindi, viene saturato l'ultimo grado di libertà e il sistema rappresentato dalle due fasi a contatto rimane univocamente determinato. Ovviamente trattandosi di una condizione di equilibrio termodinamico, per le due fasi a contatto vale una relazione di questo tipo

$$\pi_1 = \pi_2 \quad (\text{V.23})$$

Inoltre, in maniera del tutto analoga ai sistemi liquido-vapore, in condizioni di equilibrio, dall'uguaglianza dei due potenziali chimici, deriva l'uguaglianza delle fugacità. In questi sistemi la fugacità può essere espressa in termini di concentrazione che per una miscela dei due composti in esame (liquida o sul solido) può essere espressa come il prodotto tra un valore standard e la frazione molare. In queste ipotesi, l'equivalente delle legge di Raoult per un equilibrio di miscela (adsorbimento multicomponente) è dato da:

$$C_1 = C_1^0(T, P, \pi) \cdot z_1 \quad (\text{V.24.1})$$

$$C_r \cdot x_1 = C_1^0(T, P, \pi) \cdot z_1 \quad C_2 = C_2^0(T, P, \pi) \cdot z_2 \quad (\text{V.24.2})$$

che possono essere scritte anche come:

$$C_r \cdot x_2 = C_2^0(T, P, \pi) \cdot z_2 \quad (\text{V.24.3})$$

in cui 1 C e 2 C rappresentano le concentrazioni dei composti fase liquida;

x_1 e x_2 sono le frazioni molari in fase liquida dei due composti, semplicemente espresse come:

$$x_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \quad (\text{V.25.1})$$

$$x_2 = \frac{C_2}{C_1 + C_2} \quad (\text{V.25.2})$$

CT è la somma delle concentrazioni dei due composti in fase liquida:

$$CT = C_1 + C_2 \quad (\text{V.25.3})$$

e, infine, C_1^0 C_2^0 , analogamente al concetto di tensione di vapore, rappresentano, per i due composti, le concentrazioni in fase liquida che farebbero equilibrio alle rispettive concentrazioni ω_1^0 e ω_2^0 in fase solida, valutate nel caso monocomponente e nelle stesse condizioni di pressione, temperatura e, per quanto detto in precedenza, anche di spreading pressure. In definitiva, la risoluzione di una miscela multicomponente (nell'esempio trattato di miscela bicomponente) consiste nella valutazione delle capacità di adsorbimento $\omega_1\omega_2$ dei due composti, in corrispondenza di due assegnate concentrazioni di equilibrio in fase liquida (C_1 e C_2).

In definitiva, l'adsorbimento di una miscela multicomponente (nell'esempio trattato di miscela bicomponente) consiste nella valutazione delle capacità di adsorbimento $\omega_1\omega_2$ dei due composti, in corrispondenza di due assegnate concentrazioni di equilibrio in fase liquida (C_1 e C_2).

L'algoritmo di calcolo è un sistema 12x12 rappresentato dalle eq. (V.19), (V.20), (V.21), (V.22), (V.23), (V.24.1), (V.24.2) (V.24.3) (V.25.1) (V.25.2) (V.25.3), nelle incognite π_1 e π_2 , $\omega_1\omega_2$, z_1 e z_2 , C_1^0 C_2^0 , x_1 e x_2 , CT , note ω_1^0 e ω_2^0 ovvero le isoterme di adsorbimento relative agli stessi composti, ma per il caso monocomponente

5.6 ASPETTI CINETICI

5.6.1. Generalità

I processi di adsorbimento sono caratterizzati da cinetiche complesse che coinvolgono diversi fenomeni elementari di trasferimento di materia dal fluido al solido e cinetiche di reazioni superficiali tra soluto e siti attivi.

In particolare, il fenomeno può schematizzarsi come segue:

- Trasporto del soluto dal fluido alla superficie della particella mediante fenomeni convettivi diffusivi
- Trasporto del soluto all'interno dei pori della particella adsorbente tramite fenomeni di diffusione
- Reazione chimica tra soluto e siti attivi

Questi fenomeni sono fortemente dipendenti dalle caratteristiche fluidodinamiche del sistema, dalle proprietà del sorbente e dalla forza spingente.

La tipica configurazione impiantistica utilizzata per i processi di adsorbimento prevede l'impiego di colonne a letto fisso, in cui un reattore tubolare è riempito di materiale sorbente ed è attraversato da una corrente fluida da trattare. In questi sistemi non è possibile assicurare il raggiungimento di condizioni di equilibrio termodinamico tra il sorbente e l'intero volume trattato.

La corrente da trattare posta a contatto col sorbente viene via via impoverita del soluto riducendo così la forza spingente del processo, realizzando un profilo di concentrazione in colonna variabile nel tempo.

La determinazione della concentrazione della sostanza da adsorbire in ogni punto della colonna ed in ogni istante è quindi punto di partenza per comprendere l'evoluzione dinamica di una colonna di adsorbimento; a tale scopo è necessario affiancare all'equazione di trasferimento di materia sul solido, una equazione di bilancio di massa della sostanza da adsorbire.

Si consideri un sistema a simmetria cilindrica in cui sia disposto materiale granulare adsorbente ed una corrente fluida che percorre la colonna attraversando il materiale adsorbente. Siano x e r gli assi di un sistema di riferimento cilindrico con l'asse x orientato positivamente nel

verso del moto e sia fissato come volume di controllo un elementino con sezione a corona circolare limitata da due raggi posti a distanza infinitesima dr e altezza infinitesima dx .

La figura 5.13 mostra il sistema di assi di riferimento, il volume di controllo e i flussi di materia che lo attraversano, in particolare:

$$q_{c(x)} = v_x \cdot C_x \cdot \hat{i} \quad (\text{V.26.1})$$

è il flusso convettivo di materia riferito alla corona circolare infinitesima di ascissa x , in cui:

- \hat{i} è il versore dell'asse x ;
- v_x è la velocità apparente del fluido;
- c_x è la concentrazione dell'inquinante;

il pedice x indica che grandezze sono riferite all'area di ascissa x ;

$$\bar{q}_{dax(x)} = -\varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_x \cdot \hat{i} \quad (\text{V.26.2})$$

è il flusso diffusivo in direzione assiale riferito alla corona circolare infinitesima di ascissa x , in cui:

- D_{ax} è la diffusività in direzione assiale;
- ε è il grado di vuoto del letto di carbone;

$$\bar{q}_{dr(x)} = -\varepsilon \cdot D_r \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_r \cdot \hat{r} \quad (\text{V.26.3})$$

è il flusso diffusivo in direzione radiale riferito alla superficie laterale di raggio r , in cui :

- D_r è la diffusività in direzione radiale;
- \hat{r} è il versore dell'asse r .

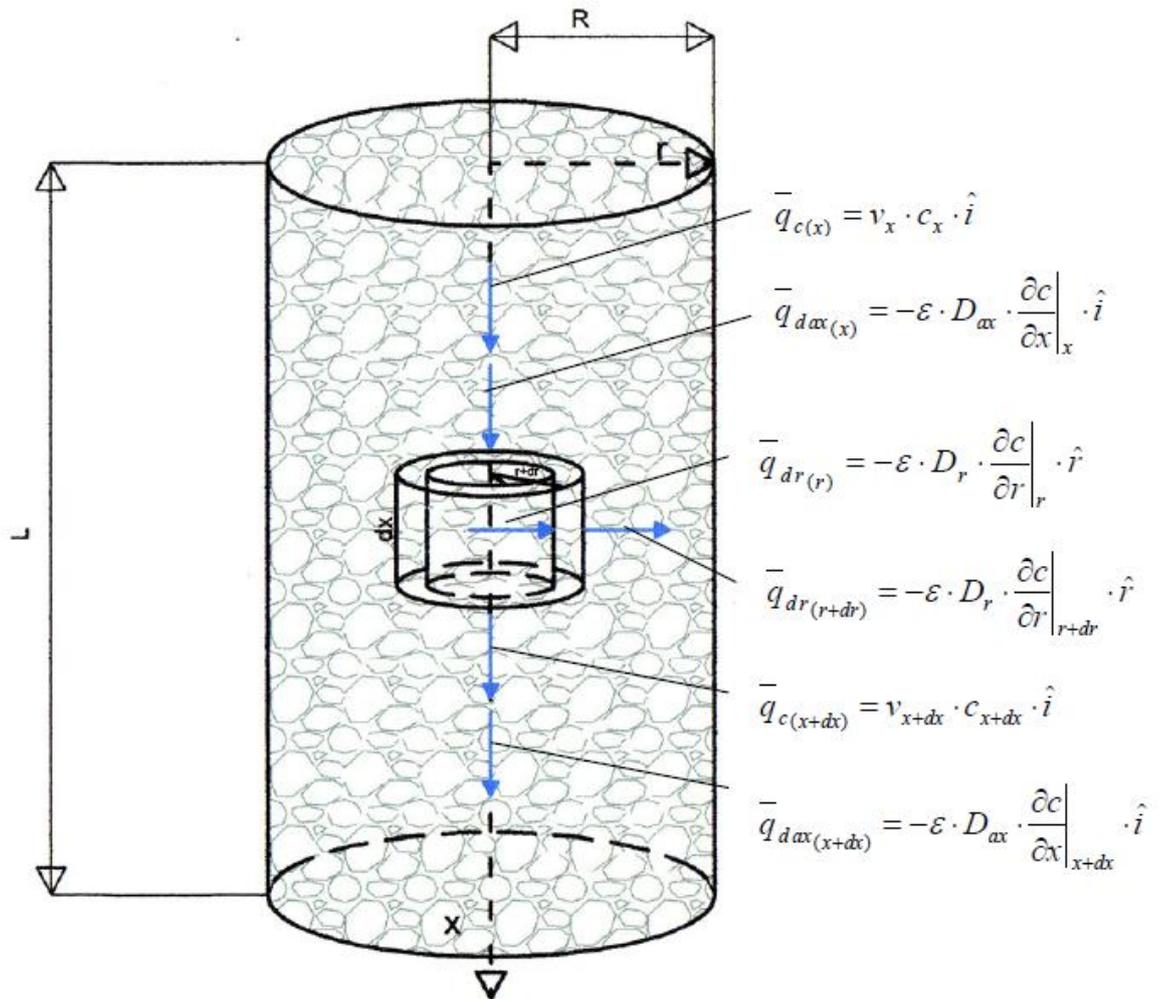


Figura 5.13 Flussi di materia che attraversano il volume di controllo

Si effettui ora il bilancio di materia nel volume di controllo:

$$\begin{aligned}
& q_{c(x)} \cdot 2\pi r dr \cdot dt - q_{dax(x)} \cdot 2\pi r dr \cdot dt - q_{dr(r)} \cdot 2\pi r dr \cdot dt + \\
& - q_{c(x+dx)} \cdot 2\pi r dr \cdot dt + q_{dax(x+dt)} \cdot 2\pi r dr \cdot dt + q_{dr(r+dr)} 2\pi(r+dr) \cdot dt = \quad (V.27.1) \\
& 2\pi r dr (1-\varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \omega \Big|_{t+dt} \cdot dx + \varepsilon 2\pi r dr c \Big|_{t+dt} \cdot dx + \\
& - 2\pi r dr (1-\varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \omega \Big|_t \cdot dx + \varepsilon 2\pi r dr c \Big|_t \cdot dx
\end{aligned}$$

Al secondo membro dell'equazione (V.27.1) compaiono i termini di accumulo

- ρ_p è la densità apparente dei grani di carbone attivo;
- ω è la concentrazione di inquinante sul solido.

Il bilancio materiale espresso dalla (V.27.1) può essere semplificato facendo le seguenti ipotesi:

- si trascura l'effetto della dispersione radiale, ovvero si ipotizza un'uniformità della concentrazione in direzione trasversale;
- si assume valido *modello di equilibrio locale*, ossia si ipotizza che non ci sia alcun gradiente di concentrazione né all'interno delle particelle né nel film di fluido circostante le particelle; può essere dunque trascurato l'accumulo di inquinante nel liquido contenuto nei pori del materiale granulare;
- si ipotizza che la variazione di velocità lungo la colonna non sia apprezzabile in quanto la sostanza, che si adsorbe sul materiale granulare, è contenuta in basse concentrazioni nella corrente fluida

Definita con L la lunghezza del letto adsorbente e con R il raggio della colonna, le condizioni al contorno sono:

$$x = 0 \quad v \cdot c_0 - \varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

in cui c_0 è la concentrazione iniziale;

$$x = L \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0$$

$$r = R \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0$$

come riportate da Peev e Tzibranska (1997).

La condizione iniziale, nel caso di materiale adsorbente nuovo, è:

$$t = 0$$

$$\omega = 0$$

$$c = 0$$

In genere, risulta possibile trascurare sia i fenomeni di trasporto radiali che l'accumulo di soluto in soluzione (Kawazoe and Sugiyama, 1967) semplificando l'equazione (V.27.1) e ricondursi al cosiddetto modello di flusso a pistone con dispersione assiale:

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial \omega}{\partial t} = v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + \varepsilon \cdot D_{az} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{V.27.2})$$

in cui v è la velocità apparente del fluido all'interno del reattore valutata come rapporto tra la portata e la sezione.

Nell'equazione (V.27.2) si è ipotizzato che la concentrazione sia uniforme su tutta la sezione trasversale e che il rimescolamento assiale sia valutabile tramite un singolo coefficiente di dispersione assiale.

Modelli più dettagliati che includono anche l'effetto di una dispersione radiale in genere non sono necessari se non nel caso di reattori con rapporto diametro/lunghezza elevati, poco diffusi nella pratica industriale. Inoltre è bene notare che l'equazione (V.27.2) è formulata nell'ipotesi che il soluto adsorbito sia contenuto in basse concentrazioni in un solvente inerte e che quindi la portata volumetrica sia costante lungo la colonna. Pertanto la velocità risulta costante.

L'equazione (V.27.2) può essere agevolmente adimensionalizzata ponendo:

$$\bar{\omega} = \frac{\omega}{\omega^*};$$

dove ω^* è il massimo valore della capacità di adsorbimento, cioè il valore in equilibrio con la massima concentrazione,

$$\xi = \frac{c}{c_0};$$

$$\theta = \frac{t}{\tau}$$

dove τ è il tempo di permanenza della corrente fluida in colonna,

$$\bar{x} = \frac{x}{L}$$

dove L è la lunghezza del letto adsorbente,

$$n = \frac{L}{d_p}$$

dove d_p è il diametro delle particelle solide,

$$Pe = \frac{v \cdot d_p}{D_{ax}}$$

dove con Pe si è indicato il numero di Peclet

$$\frac{L}{v \cdot c_0} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\omega^*}{\tau} \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \tau} = - \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\varepsilon}{Pe \cdot n} \left| \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \right. \quad (V.27.3)$$

Il numero di Peclet (V.28.1), ampiamente impiegato negli schemi di flusso a pistone con dispersione assiale, indica l'importanza relativa del trasporto convettivo e di quello dispersivo, ed è il parametro che caratterizza la curva di risposta di un reattore ad una sollecitazione ad impulso.

In un reattore a letto fisso, ci sono due principali meccanismi che contribuiscono alla dispersione assiale: la diffusione molecolare e il rimescolamento turbolento dovuto al distacco e alla ricombinazione del flusso attorno ai grani del solido. Sebbene il coefficiente di diffusione che compare nel numero di Peclet sia rappresentativo di tutti i meccanismi che contribuiscono al rimescolamento assiale, in letteratura si trovano numerose relazioni sperimentali nelle quali vengono valutati separatamente i contributi della diffusione molecolare e della turbolenza; esse esprimono la variazione del numero di Sherwood in funzione del numero di Reynolds e Schmidt sia per flussi liquidi che gassosi (Langer *et al.* (1978), Edwards and Richardson (1968), Hsu and Haynes (1981)). Da questi studi si evince che il numero di Sherwood assume il valore limite massimo di 2 in corrispondenza di alti valori del numero di Reynolds, cioè nella regione in cui il flusso può essere considerato puramente turbolento, mentre nella zona di transizione valgono le relazioni sopraccitate. Nei liquidi, a differenza dei gas, i valori delle diffusività molecolari sono troppo piccoli per dare un contributo significativo alla dispersione assiale, anche per bassi valori del numero di Reynolds.

I risultati delle sperimentazioni sul fenomeno della dispersione assiale in assenza di adsorbimento sono stati tacitamente assunti validi anche in presenza di solido reattivo; comunque è bene notare che nel caso in cui l'adsorbimento sia molto rapido e forte, può generare una distribuzione non uniforme di concentrazione al contorno della particella e quindi un ulteriore gradiente nella direzione del moto che incrementa il rimescolamento assiale. Tale effetto è importante solo per bassi valori del numero di Reynolds in quanto in caso contrario una sufficiente turbolenza assicura una uniforme concentrazione al contorno della particella. Wakao (1978) ha espresso il numero di Peclet in funzione di

Reynolds e Schmidt nel caso di adsorbimento descritto da una isoterma rettangolare ($\omega = \omega_{\max}$):

$$Pe = \frac{D}{v \cdot d_p} = \frac{20}{\varepsilon} \left(\frac{D_m}{v \cdot d_p} \right) + \frac{1}{2} = \frac{20}{\text{Re} \cdot \text{Sc}} + \frac{1}{2} \quad (\text{V.28.1})$$

dove D e D_m indicano rispettivamente il coefficiente di dispersione e la diffusività molecolare.

Per quanto concerne il trasporto di materia nei pori, occorre osservare che ogni grano di carbone attivo presenta una struttura interna caratterizzata da micropori che si trovano in uno scheletro macroporoso. Dunque esso offre due differenti resistenze interne al trasferimento di materia che si sommano a quella esterna dovuta al film di fluido che circonda la particella; tale resistenza esterna è sempre presente eccetto quando la fase fluida è costituita da un unico componente. Intorno ad ogni particella di solido esiste un sottile strato di fluido in cui il trasporto convettivo e quello diffusivo sono comparabili; la condizione che non esista scorrimento in corrispondenza della superficie della particella, impone che il trasferimento di materia sul solido avvenga solo per diffusione molecolare.

In generale, il flusso di materia verso la superficie del solido per unità di volume viene descritto mediante il prodotto fra un coefficiente di trasporto globale, una superficie specifica ed una forza spingente:

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial \omega}{\partial t} = K_f \cdot a \cdot (c - c^*) \quad (\text{V.28.2})$$

in cui:

- a è la superficie specifica esterna delle particelle costituenti il mezzo poroso (non si tiene conto di una eventuale porosità interna alle particelle solide);

- K_f è il coefficiente di trasferimento globale;

La (V.28.2) può essere riscritta in termini adimensionali:

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\omega^*}{\tau} \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \theta} = k_f \cdot a \cdot c_0 \cdot (\xi - \xi^*) \quad (\text{V.28.3})$$

Il raggruppamento adimensionale che caratterizza il trasferimento di materia all'interno del film di fluido è il numero di Sherwood definito come:

$$Sh = \frac{d_p K_f}{D_m} \quad (\text{V.28.4})$$

Esistono in letteratura numerose relazioni sperimentali che esprimono il numero di Sherwood in funzione dei numeri Reynolds e Schmidt, alcune delle quali sono citate nella seguente tabella:

<i>Autori</i>	<i>Relazioni</i>	<i>Campo di validità</i>
Ranz-Marshall (1952)	$Sh = 2.0 + 0.6 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re_l^{1/2}$ $Re_l = \frac{Re}{\varepsilon}$	
Petrovic e Thodos (1968)	$Sh = \frac{0.357}{\varepsilon} \cdot Re^{0.64} \cdot Sc^{0.33}$	$3 < Re < 2000$ Per i gas
Wakao e Funazkri (1978)	$Sh = 2.0 + 1.1 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{0.6}$	$3 < Re < 10^4$
Chu <i>et al.</i> (1953)	$Sh = 1.77 \cdot Re^{0.56} \cdot Sc^{1/3} \cdot (1 - \varepsilon)^{0.44}$	$20 < Re < 6000$
Gaffney and Drew (1950)	$Sh = 2.04 \cdot \left(\frac{Re}{1 - \varepsilon} \right)^{0.529} \cdot Sc^{1/3}$	$0.7 < \frac{Re}{(1 - \varepsilon)} < 5000$
Calderbank e Moo- Young (1961)	$Sh = 0.318 \cdot Re^{2/3} \cdot Sc^{1/3} \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)^{1/3}$	Turbolent flow
Lancia <i>et al.</i> (1994)	$Sh = 2.0 + 10.72 \cdot Re_p^{0.45}$ $Re_p = \frac{Re}{(1 - \varepsilon)}$	$20 < Re_p < 800$

Tabella 5.2 Relazioni sperimentali del numero di Sh in funzione di Re e Sc

Queste relazioni sono state ampiamente utilizzate negli studi sul fenomeno di trasferimento di materia tra letto fisso e fluido. Lancia *et al.* (1994), studiando il fenomeno della dissoluzione del calcare in soluzioni acide hanno raccolto e interpretato dati sperimentali sviluppando un modello diffusivo basato sulla teoria del film e valutando il coefficiente di trasferimento di materia liquido-solido con la relazione proposta da Chu *et al.*, (1953).

La relazione di Ranz-Marshall (1952), ricavata da studi sperimentali sullo scambio termico tra una particella e fluido in movimento, è stata ampiamente utilizzata nello studio dei letti fissi. Mankad *et al.* (1997) hanno dimostrato che la relazione suddetta è in grado di interpretare in maniera soddisfacente i risultati sperimentali ottenuti per letti fissi solo quando il numero di Reynolds locale (Re_p), definito in tabella, assume valori minori di 100.

5.6.2 Velocità di adsorbimento in soluzione acquosa

Lo studio del processo di adsorbimento in soluzione acquosa è reso ancora più complesso da una serie di fattori:

- impossibilità di conoscere a priori le specie chimiche realmente adsorbite;
- influenza del pH e della forza ionica sulla presenza di diverse specie in soluzione e possibili competizioni tra ioni H^+ e OH^- e cationi o anioni da adsorbire.

In una colonna di adsorbimento che lavora con soluzione acquosa, sono possibili variazioni di pH notevoli con l'avanzare del processo dovute all'adsorbimento delle specie H^+ e OH^- , che avviene simultaneamente all'adsorbimento della specie che si vuole adsorbire; ciò comporta inevitabilmente continui cambiamenti dell'equilibrio in soluzione e quindi delle specie predominanti. Dunque la forza spingente che compare varia non solo in funzione dello spazio e del tempo lungo tutta la colonna, ma anche in funzione della composizione della soluzione acquosa anch'essa variabile nello spazio e nel tempo durante l'evoluzione del fenomeno.

5.6.3. Dinamica delle colonne di adsorbimento in soluzioni acquose

Bisogna porre l'attenzione su un importante fattore che influenza il fenomeno dell'adsorbimento su letto fisso, la caratteristica monocomponente o multicomponente del sistema. Se il sistema è interessato da una singola specie, questa avrà a disposizione l'intero volume del letto per poter adsorbire, se, invece, il sistema è interessato da 2 o più specie, il volume del letto sarà sottoposto ad una zonazione per

effetto della diversa affinità tra le varie specie nei confronti del carbone attivo (Suzuki M. Adsorption Engineering, Elsevier, 1990).

5.6.4 Dinamica nei sistemi monocomponente.

Il sistema di equazioni costituito dalle e (V.27.3) (V.28.3) di seguito riproposte:

$$\frac{L}{v \cdot c_0} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\omega^*}{\tau} \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \theta} = \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\varepsilon}{Pe \cdot n} \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \quad (\text{V.27.3})$$

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\omega^*}{\tau} \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \theta} = K_f \cdot a \cdot c_0 \cdot (\xi - \xi^*) \quad (\text{V.28.3})$$

con le opportune condizioni al contorno e iniziali, fornisce la risposta dinamica della colonna, ovvero le variazioni della concentrazione $c=c(x,t)$ e della capacità di adsorbimento $\omega=\omega(x,t)$ lungo la colonna e nel tempo.

L'integrazione delle equazioni sopraccitate, consente di ottenere le curve di *breakthrough* del letto adsorbente. I tipici profili di concentrazione in colonna sono riportati in figura 5.14 che riporta la concentrazione adimensionalizzata dello ione adsorbito in relazione alla lunghezza del letto adsorbente

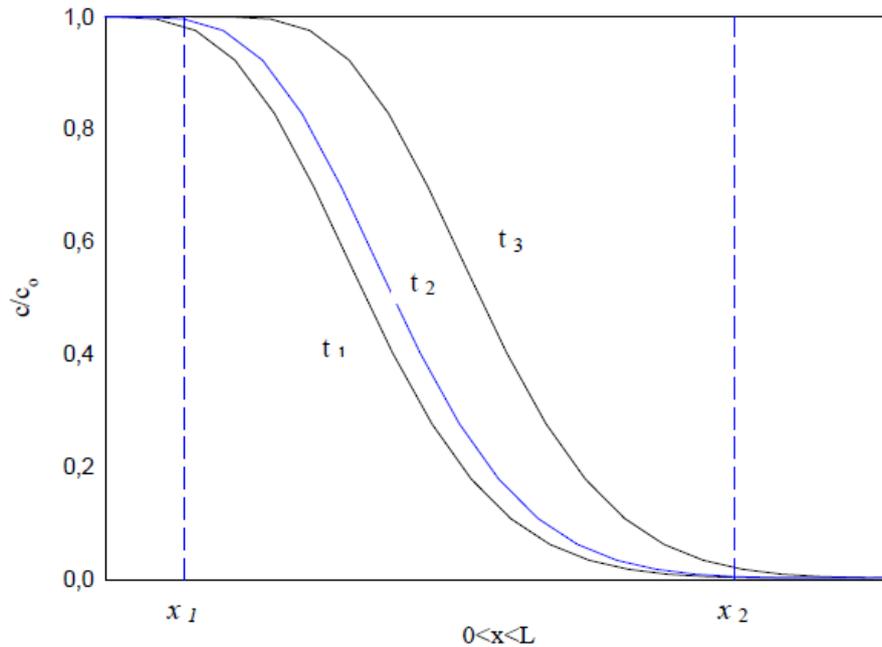


Figura 5.14 Andamento caratteristico delle curve di concentrazione del letto adsorbente

L'analisi di tale figura mostra che, in ogni istante, l'intero trasferimento di materia avviene in una zona ristretta del letto adsorbente (eg. riferendoci all'istante t_2 tale zona è compresa tra le ascisse x_1 e x_2) e che essa si mantiene praticamente invariata con il procedere del tempo. Tale zona è detta "zona di trasferimento di materia".

L'ampiezza della "zona di trasferimento di materia" dipende, oltre che dalle condizioni fluidodinamiche, anche dall'isoterma che regola il processo di adsorbimento.

In particolare, è stato dimostrato (De Vault, 1943) che per i sistemi nei quali l'isoterma di equilibrio è lineare o sfavorevole, la zona di trasferimento di materia, durante l'evoluzione del fenomeno, si propaga lungo la colonna assumendo un comportamento chiamato "dispersivo o proporzionale" con la lunghezza della zona di trasferimento di materia che cresce in maniera proporzionale alla distanza percorsa nella colonna; al contrario se l'isoterma è favorevole la zona di trasferimento di materia tende ad assumere una lunghezza costante

Si consideri l'ascissa x fissata in corrispondenza della sezione finale della colonna ($x=L$); la figura 5.15 riporta l'andamento della concentrazione

adimensionale uscente dalla colonna in funzione del tempo, tale curva è stata introdotta precedentemente e prende il nome di curva di breakthrough.

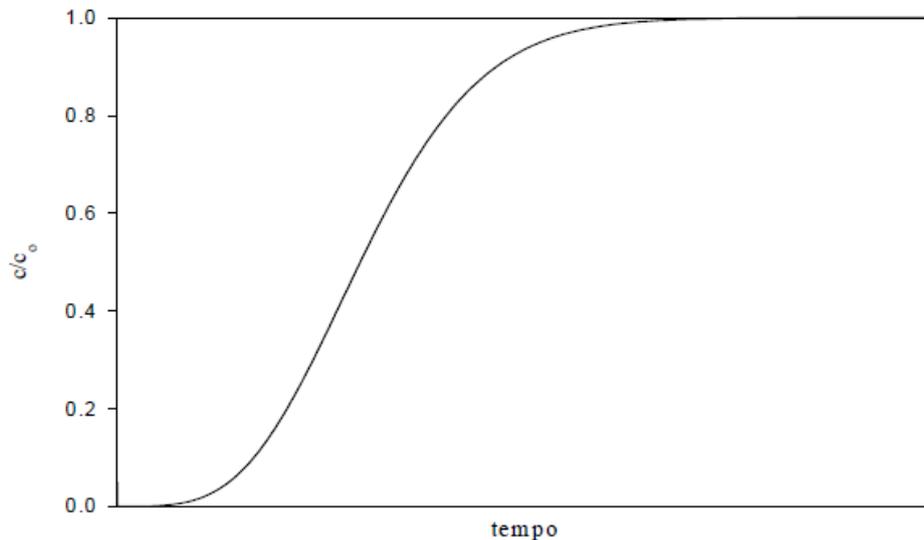


Figura 5.15 Andamento caratteristico della curva di breakthrough del letto adsorbente

La figura 5.15 mostra che la concentrazione in uscita dal reattore è crescente con andamento sigmoidale.

Inizialmente la concentrazione in uscita è nulla poiché il solido è in grado di adsorbire tutta la sostanza immessa nel reattore; man mano che i tratti iniziali della colonna si saturano, la zona di trasferimento di materia trasla verso l'uscita del reattore e si osservano valori di concentrazione uscenti sempre crescenti fino a che, saturatosi anche l'ultimo tratto di letto adsorbente, in uscita si riscontra la stessa concentrazione di ingresso nel reattore.

E'importante ora evidenziare esplicitamente la dipendenza della curva di *breakthrough* da alcune grandezze che caratterizzano il fenomeno e che in campo applicativo ne rappresentano i gradi di libertà.

La figura 5.16 mostra la variabilità della curva di *breakthrough* in funzione della massa di solido adsorbente (m); ovvero le curve tracciate si riferiscono a sistemi che differiscono solo per la quantità di solido immesso nel reattore.

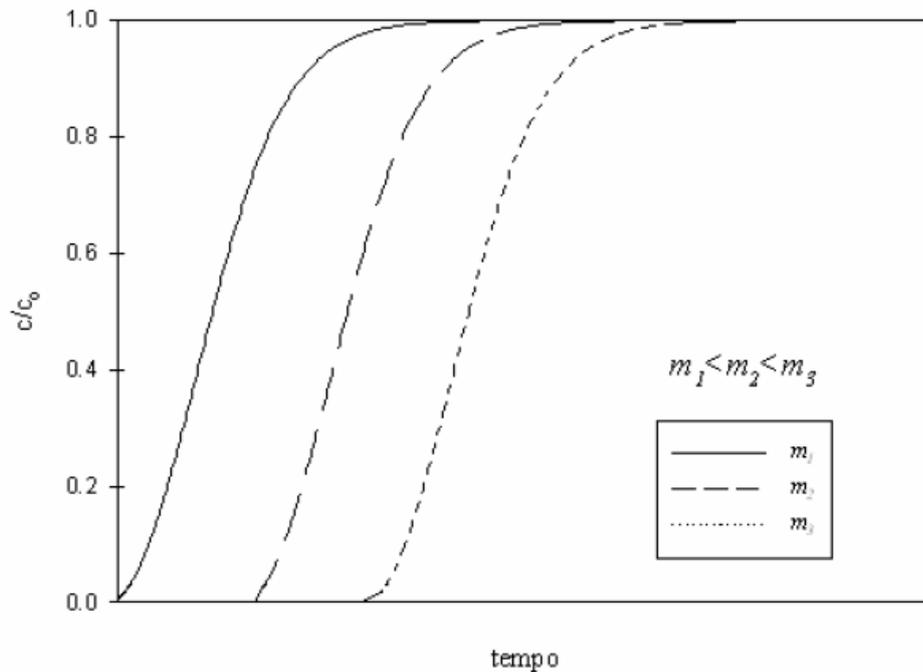


Figura 5.15 Andamento caratteristico della curva di breakthrough con la massa

In questo caso si osserva una rigida traslazione verso destra delle curve all'aumentare della massa di solido adsorbente; ovvero l'istante in cui si osserva l'inizio della crescita della concentrazione all'uscita dal reattore è sempre più distante dall'origine ma la pendenza delle curve si mantiene inalterata. Infatti, l'ampiezza della zona di trasferimento di materia dipende esclusivamente dal fenomeno del trasporto di materia sul solido, quindi essa è indipendente dalla quantità di solido immesso.

La figura 5.17 mostra la variabilità della curva di *breakthrough* in funzione del coefficiente di trasferimento di materia K_f che compare nell'equazione (V.28.3)

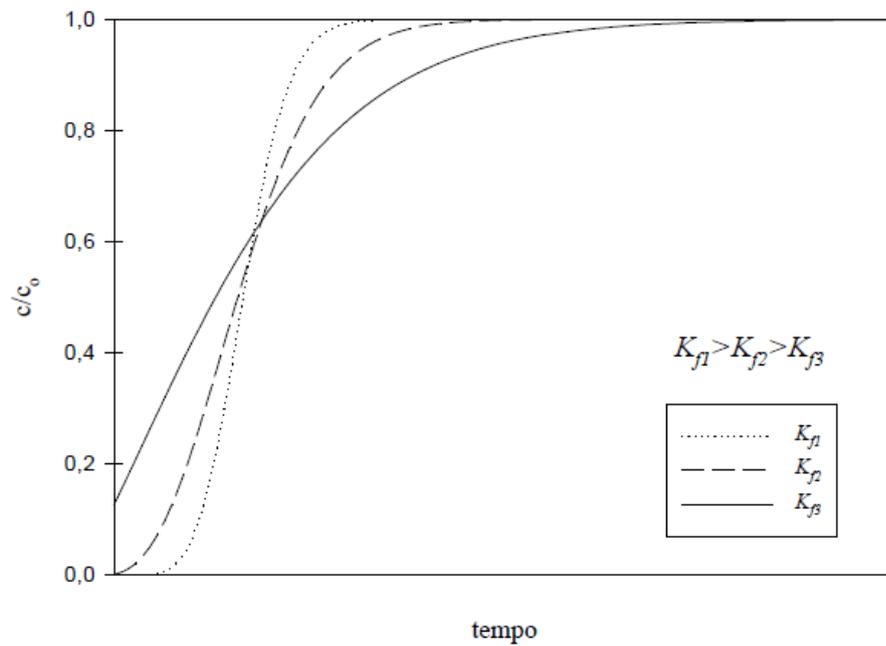


Figura 5.16 Variabilità delle curve di breakthrough con il coefficiente di scambio globale

Come si nota, al crescere del valore di K_f le curve di breakthrough arrivano prima a saturazione, l'ampiezza della zona di trasferimento di materia si riduce e il punto di inizio salita delle curve risulta ritardato.

Tali andamenti possono essere spiegati correlando il coefficiente K_f al tempo di evoluzione del fenomeno di adsorbimento, infatti dall'equazione (V.28.3) si evince che il flusso di materia verso il solido risulta essere proporzionale a K_f e quindi il meccanismo di trasporto è tanto più veloce quanto maggiore è il valore di K_f .

La quantità di materia adsorbita dal letto completamente saturo risulta proporzionale all'area tratteggiata compresa tra l'asse delle ordinate e la curva di breakthrough riportata in figura 5.18

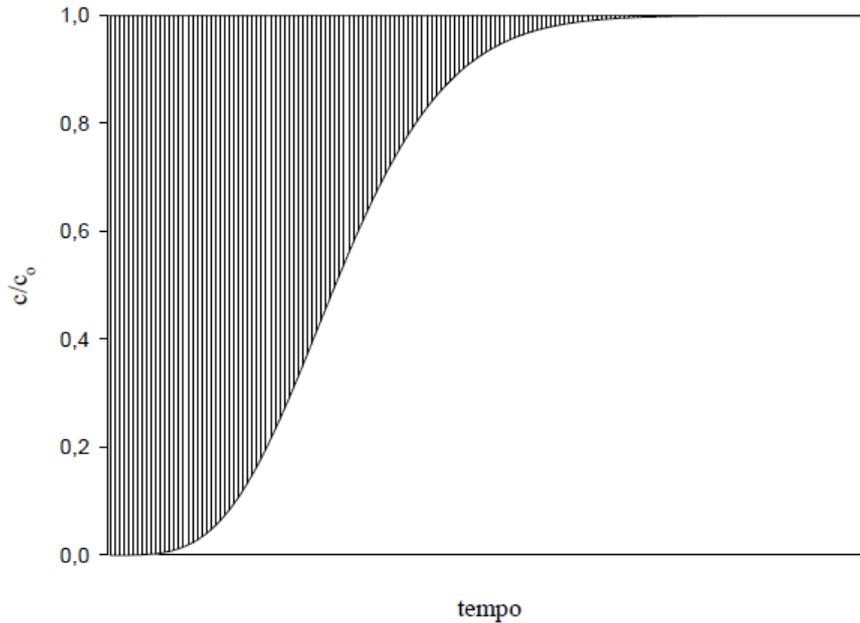


Figura 5.18 Curva di breakthrough e metodo per il calcolo della massima quantità adsorbibile.

Infatti, effettuando un bilancio differenziale nel tempo su tutta la colonna, si ottiene:

$$Q \cdot c_0 \cdot dt - Q \cdot c \cdot dt = m \cdot d\bar{\omega} \quad (\text{V.29.1})$$

in cui Q è la portata liquida; in tale bilancio il termine di accumulo rappresenta la quantità adsorbita nell'intervallo di tempo infinitesimo dt . Integrando da zero fino all'istante in cui si raggiunge la condizione di completa saturazione del letto, per la quale $\bar{\omega} = \bar{\omega}^* (C_0)$ si ottiene la massima quantità adsorbibile:

$$\bar{\omega}^* = \frac{Q c_0 \cdot \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0} \right) \cdot dt}{m} \quad (\text{V.29.2})$$

Si supponga ora che il funzionamento della colonna sia interrotto per un valore fissato del rapporto c/c_0 a cui corrisponde un tempo t_b (figura

5.19); in tal caso al termine del processo, il letto non risulta completamente saturo.

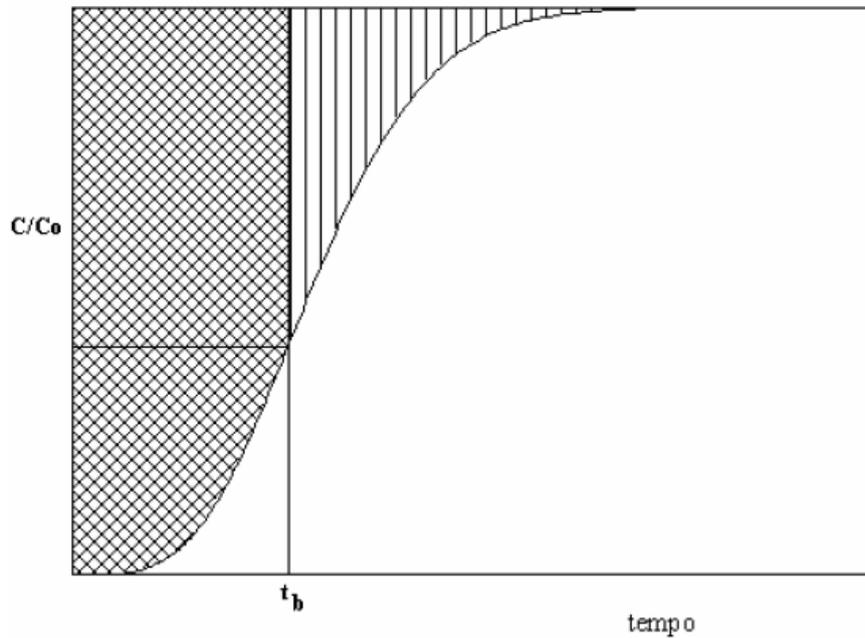


Figura 5.19 Curva di breakthrough e metodo per il calcolo di LUB

Le due aliquote di aree indicate in figura, si possono suddividere in due parti di letto quella quasi saturo e quella poco utilizzata .

La quantità di materia effettivamente adsorbita è proporzionale all'area a sinistra di t_b tramite la relazione:

$$\bar{\omega}(t_b) \cdot m_{tot} = Qc \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (V.29.3)$$

Nota la quantità adsorbita e il valore di ω^* calcolato dalla (V.29.2) , si valutano i grammi di carbone saturo, al tempo t_b , come:

$$m_s(t_b) = \frac{Qc \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt}{\omega^*} \quad (V.29.4)$$

Il termine t_b , nel caso in cui il valore corrispondente di c/c_0 è uguale a 0.05, viene definito tempo di *breakpoint*, in tali condizioni si definisce LUB, ossia lunghezza del letto non utilizzato, quella corrispondente alla

differenza tra la massa di carbone immesso nel reattore e quello saturo, definito dall'equazione (V.29.4)

Definita in questo modo, la LUB dipende dalla velocità del fluido e ovviamente dal tipo di sorbente e di soluto, ma essa è indipendente dalla lunghezza del letto. Infatti, aumentando la quantità di solido, la curva di *breakthrough* trasla rigidamente di modo che l'area a sinistra di t_b si amplia, l'altra rimane inalterata. E' bene osservare esplicitamente che la quantità di sostanza adsorbita cresce linearmente col crescere della lunghezza del letto di materiale adsorbente.

Dunque la lunghezza di letto non utilizzato, per una fissata velocità del fluido, può essere valutata in laboratorio con una piccola colonna e poi, passando a scala reale, si aggiunge la lunghezza di letto necessaria per il corretto funzionamento della colonna fino all'istante prestabilito.

Da quanto detto inoltre si evince che un sistema efficiente è caratterizzato da una curva di *breakthrough* molto ripida in quanto prevede un maggiore sfruttamento del letto e quindi una diminuzione della lunghezza di letto poco utilizzato.

5.6.6 Dinamica nei sistemi multicomponenti

Nel caso dei sistemi multicomponenti i fenomeni di adsorbimento devono considerarsi il risultato della sovrapposizione degli effetti connessi alla presenza di ogni specie, che non si riduce alla sovrapposizione semplice delle curve di *breakthrough*, ma deve considerare l'insieme dei fenomeni di interazione tra le specie presenti, questi si traducono anche in influenze sui fenomeni diffusivi.

Per semplicità espositiva, in seguito si descrive il caso di sistemi bicomponente.

Quando in una soluzione sono contenuti un componente I debolmente adsorbibile e dotato di una cinetica più rapida ed un componente II fortemente adsorbibile, può capitare che, per effetto di una forte competizione, il componente debole I venga sostituito dal componente forte II (Suzuki M. Adsorption Engineering, Elsevier, 1990). In questo caso, la concentrazione del profilo assume una forma particolare come

mostrato in figura 5.20, da cui si nota la formazione di quattro zone (A, B, C e D).

Nella zona A, la quantità dei due componenti è praticamente in equilibrio rispetto alla loro concentrazione iniziale. Nella zona B, il componente debole I viene spinto verso la parte terminale della colonna e parzialmente sostituito dal componente forte II. Quindi, nelle zone C e D, si sviluppa un profilo di concentrazione tipico dei sistemi a componente singolo come esposto precedentemente.

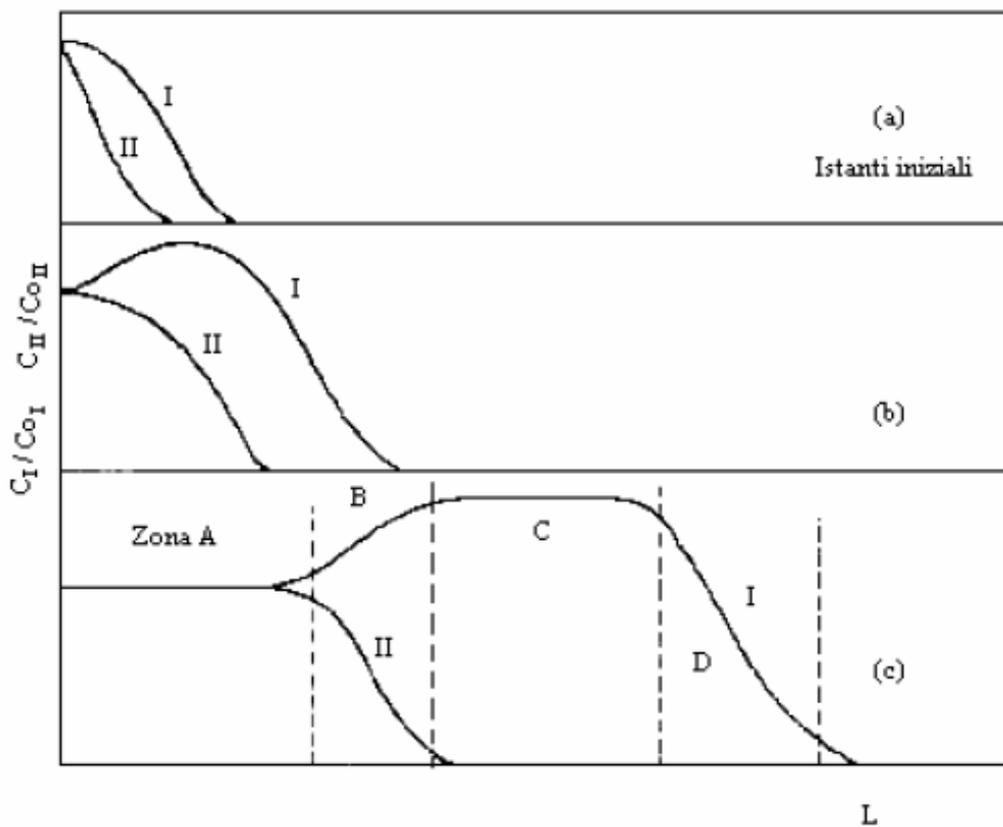


Figura 5.20 Sviluppo della zonazione nell'adsorbimento in sistemi bi componente.

In figura 5.21 si riporta una curve di *breakthrough* per questa tipologia di sistemi, si nota che hanno una forma particolare, che differisce in modo più o meno significativo dalla classica forma a sigmoide.

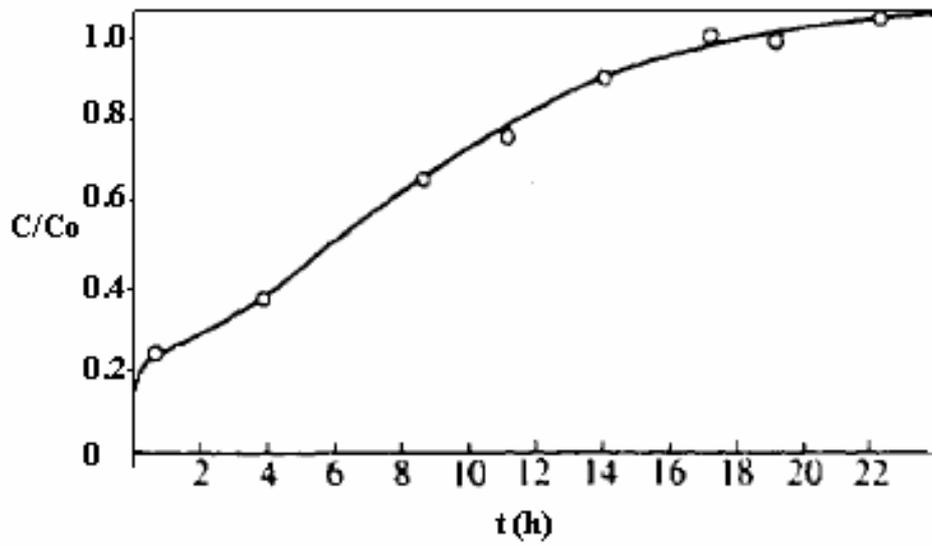


Figura 5.21 *Curva di breakthrough per acque contenenti un sistema multicomponente di ioni adsorbibili*

CAPITOLO 6

INDAGINE SPERIMENTALE

6.1 CARATTERIZZAZIONE DEL CARBONE FILTRASORB 400:

Nel presente lavoro di tesi è stato utilizzato come materiale adsorbente un campione commerciale di carbone attivo costituito da carbone bituminoso, Filtrasorb 400 (F400), acquistato da Calgon Carbon Corporation, è stato utilizzato nel presente studio.

La caratterizzazione di tale materiale è stata effettuata considerando i seguenti parametri:

1. Origine del carbone e metodo di attivazione;
2. Densità;
3. Distribuzione granulometrica;
4. Area superficiale;
5. Distribuzione dei pori;
6. Analisi elementare;
7. Analisi al microscopio elettronico;
8. Analisi del punto di carica zero (*point of zero charge*) del carbone, pHPZC;
9. Analisi di Boehm per la valutazione dei gruppi funzionali superficiali.

Le proprietà tessiturali del Filtrasorb 400 carbone attivo, come fornite nelle schede tecniche dal produttore, sono riassunti nella Tabella 6.1.

Skeleton density, ρ_s (kg m^{-3}) ^a	2115
Particle density – wetted in water (kg m^{-3}) ^b	1300
Iodine number (mg g^{-1}) ^b	1000 (Min.)
Uniformity coefficient ^b	1.9 (Max.)
Ash by weight	5.3%
Abrasion number ^b	75 (Min.)
BET surface area, S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^c	825
Total pore volume, V_{total} (cc g^{-1}) at $P/P_0 = 0.96$ ^c	0.491
Average pore diameter, D_p (nm) ^c	2.32
Point of zero charge, pH_{PZC}	7.20
By t-plot method, ^c	
Micropore area, S_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	768
Mesopore area, S_{meso} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	57
Micropore volume, V_{micro} (cc g^{-1})	0.387
Mesopore volume, V_{meso} (cc g^{-1})	0.104
By elemental analysis, ^d	
Carbon (%)	87.1
Hydrogen (%)	1.4
Nitrogen (%)	0.4
Sulphur (%)	0.7
Oxygen (%)	5.1

Tabella 6.1: Proprietà tissiturali del carbone Filtrasorb 400

6.1.2 Distribuzione granulometrica

La misura è effettuata mediante setacciatura. A partire da una massa nota di carbone attivo.

In base alle indicazioni ottenute dalle schede tecniche, la setacciatura è stata effettuata nel *range* di dimensioni indicato come maggiormente probabile. In tabella 6.2 si riportano i risultati dell'analisi granulometrica così effettuata.

Granulometria	F400
0.63-0.8 mm	13%
0.8-1.0 mm	15%
1.0-1.18 mm	25%
1.18-1.40 mm	28%
1.40 -1.70 mm	22%
>1.70 mm	2%

Tabella 6.2 – Distribuzione granulometrica del carboni attivi Filtrasor 400. Le misure in mm sono riferite alla dimensione della rete del setaccio

6.1.3 Analisi BET per la caratterizzazione superficiale

Il metodo BET, basato sull'adsorbimento di N₂, permette di stimare in modo particolarmente accurato le aree superficiali dei materiali porosi. I risultati sono stati realizzati presso l'Istituto Ricerche sulla combustione del C.N.R. di Napoli.

6.1.4 Analisi elementare

Le misure dei costituenti elementari (carbonio, idrogeno e azoto) sono state effettuate mediante l'impiego di un analizzatore elementare per macroanalisi modello LECO CHN2000. Al fine di disporre di un campione significativo di materiale da analizzare, il carbone attivo viene omogeneizzato e finemente triturato; le analisi vengono ripetute tre volte e se ne riportano i valori medi. Per quanto riguarda il contenuto di cenere, invece, si valuta il residuo fisso dalla combustione del carbone. I risultati dell'analisi elementare sono riportati in tabella 6.3:

Elementi	F400
%C	88.09
%H	0.0176
%N	0.0782
Ceneri	1.80

Tabella 6.3 – Risultati dell'analisi elementare

La scansione al microscopio elettronico è stata effettuata con l'Environmental Scanning Electron Microscope Philips xl 30 dotato di sistema di microanalisi, il quale ci fornisce, prima di tutto, un'analisi elementare della superficie, grazie alla quale possiamo avere una indicazione qualitativa di tutte le sostanze presenti sul carbone attivo. In tabella 6.4 si riportano i risultati di tali analisi:

Elementi	F400
C	84.06
O	6.425
Al	1.8995
Si	2.368
S	1.951
Ca	0.291
Fe	0.916
Na	0.325
Mg	0.364
P	1.047
Cl	0.184
K	0.17
Ti	0

Tabella 6.4 – Risultati dell'analisi al microscopio elettronico

6.1.5 Analisi del pH di carica zero (pHPZC)

La misura del pHPZC del carbone può essere effettuata mediante due tecniche analitiche: la titolazione potenziometrica proposta da Berube e DeBruyn (1968) e la titolazione di massa (Noh e Schwartz, 1990). Le due tecniche analitiche sono entrambe affidabili e ben consolidate, ma tra le due si è preferito fare uso della metodologia di Noh e Schwartz perché più specifica per lo studio dei carboni e di più semplice esecuzione. Tale metodo prevede di misurare il pH di equilibrio di soluzioni acquose di volume e pH iniziali noti, in cui sono inserite diverse quantità di carbone attivo. Si sfrutta l'adsorbimento o il rilascio di H_3O^+ da parte del carbone attivo valutandone, di fatto, l'isoterma di adsorbimento. Il metodo di analisi prevede di inserire quantità di carbone note (i valori suggeriti sono 0.05, 0.1, 0.5, 1, 3, 5 g) in 50 ml di soluzione a pH iniziale noto: al crescere della quantità di carbone attivo, il pH di equilibrio della soluzione tende progressivamente ad un valore asintotico che è, appunto, il pHPZC.

6.1.6 Analisi di Boehm per la valutazione dei gruppi funzionali

Tale metodo è stato sviluppato dal chimico tedesco Boehm negli anni '60 al fine di valutare le proprietà chimiche superficiali dei solidi, con particolare riferimento ai carboni. Le possibili strutture chimiche che possono essere presenti sulla superficie di un carbone attivo sono rappresentate principalmente da gruppi carbonilici, carbossilici, fenolici e lattonici. Eccezion fatta per gli eterocicli, che sono ancora oggi di difficile rilevazione, il metodo di Boehm permette la quantificazione degli altri gruppi funzionali presenti sul carbone sfruttandone le diverse caratteristiche acido/base. In particolare, si tratta di un metodo di neutralizzazione dei gruppi funzionali. Nel caso dei gruppi a carattere acido, si usano composti a differente carattere basico, in grado di neutralizzare solo alcuni di tali gruppi, mentre per i gruppi basici, che sono solo pirronici, è possibile usare un acido forte per completare la neutralizzazione. Il metodo di Boehm prevede l'utilizzo dei seguenti composti: La procedura sperimentale prevede la preparazione di soluzioni a titolo noto dei composti suddetti e l'aggiunta di quantità note di carbone attivo. Dopo un tempo sufficiente al raggiungimento delle condizioni di equilibrio le soluzioni sono filtrate e titolate per valutare la concentrazione finale dei composti usati per la neutralizzazione. In particolare, la procedura sperimentale seguita per la valutazione del metodo di Boehm è quella riportata in Bandosz *et al.* (1992). Sono preparate le seguenti soluzioni:

1 g di carbone attivo in 50 ml soluzione 0.05 N HCl;

1 g di carbone attivo in 50 ml soluzione 0.05 N NaOH;

1 g di carbone attivo in 50 ml soluzione 0.05 N Na₂CO₃;

1 g di carbone attivo in 50 ml soluzione 0.05 N NaHCO₃;

Per la titolazione dell'acido cloridrico e dell'idrossido di sodio residui in soluzione è possibile utilizzare il metodo di titolazione diretta acido forte/base forte. Per le altre due titolazioni, a causa dell'instaurarsi degli equilibri carbonato/bicarbonato/acido carbonico viene consigliato un metodo di retro-titolazione: alla soluzione filtrata viene aggiunta una quantità nota di acido cloridrico 0.05 M, e si riscalda per consentire

l'eliminazione dei carbonati presenti. Si misura l'acidità residua della soluzione mediante titolazione acido forte/ base forte. Questa è un indice della quantità di idrossido neutralizzato, ossia dei gruppi H_3O^+ ceduti dal carbone.

L'analisi dei gruppi funzionali superficiali mostra che i carboni attivi presentano un eccesso di gruppi basici, in accordo con il valore riscontrato per il pHPZC. I materiali sembrano presentare un basso numero di gruppi funzionali carbossilici, mentre sembra essere più elevato il numero di gruppi funzionali a minor carattere acido quali i fenolici e, in misura minore, i lattonici.

6.2 ANALISI IN GAS CORMATOGRAFIA

Prima dell'analisi cromatografica la soluzione è stata stabilizzata per ridurre la volatilità del contaminante, con l'aggiunta di 1,0 ml di esano, agitata vigorosamente per 10 minuti, e lasciata sedimentare; successivamente è stato prelevato con una siringa adatta 1 ml di soluzione e iniettato nel gascromatografo.

L'analisi è stata quindi eseguita con GC / MS Agilent Technologies 7890A/5975C, un gascromatografo accoppiato a uno spettrometro di massa. Il gascromatografo separa i composti presenti nel campione mentre lo spettrometro di massa funziona da rivelatore, dotato di una colonna HP-5MS (lunghezza: 30 m, diametro interno: 0,25 mm, spessore: 0,25 μm).

La concentrazione di toluene e naftalene è stata calcolata con il metodo di taratura di una soluzione standard basato su una curva di calibrazione a sei punti. La deviazione standard relativa di questa procedura sperimentale era circa 5,8%.

La separazione è stata condotta con un programma di temperatura controllato: temperatura è stata impostata inizialmente a 45 ° C (1 min), aumentata a 280 ° C a 10 ° C min^{-1} . Come gas di trasporto è stato utilizzato elio ad una portata di 1 ml min^{-1} . I composti vengono identificate confrontando gli spettri di massa con quelli del (USA) NIST biblioteca.

Le analisi sono state eseguite con l'acquisizione di dati in modalità di scansione ottenendo i relativi cromatogrammi di massa il SIM e il TIC, costruiti avendo come rivelatore uno spettrometro di massa.

Il SIM cromatogramma selected ions monitoring in cui i segnali vengono estratti da una scansione completa e direttamente acquisiti solo i segnali di interesse.

Il TIC total ion current cromatogramma rappresenta la somma delle intensità dell'intero intervallo di masse che è stato rilevato a ogni punto dell'analisi.

6.3 NAFTALENE E TOLUENE

6.3.1 Materiali e Metodi

Prima di eseguire gli esperimenti di adsorbimento, il carbone Filtrasorb 400 è stato setacciato al fine di ottenere una granulometria omogenea, compresa tra 1,0-2,0 mm, e ripetutamente lavato con acqua deionizzata (50 ml di acqua per 1 g di carbone attivo) finché non è stato verificato che l'acqua di risciacquo non mostrasse più alcun cambiamento nella conduttività dopo 1 giorno di contatto. Infine, i campioni sono stati asciugati in stufa a 40 ° C.

Tutte le prove sono stati condotti in modalità batch a pH costante (7) e temperatura (20 ° C) per 4 settimane.

Il toluene e naftalene sono stati acquistati da Sigma-Aldrich (Saint Louis, USA), con un grado di purezza 99%, diluiti con acqua deionizzata fino a raggiungere la concentrazione desiderata.

6.3.2 Prove batch

Le soluzioni utilizzate sono state preparate in bottiglie di vetro ambrato ponendo a contatto campioni d'acqua, contenenti quantità fisse di toluene e/o naftalene, con quantità variabile di carboni, 1.0-50 mg, con un volume finale di 50 ml ((Tab 6.5). Le concentrazioni di Toluene/Naftalene iniziale utilizzate in ogni corsa sono selezionate in

modo che le concentrazioni all'equilibrio sono nel range tipico per l'acqua contaminata (intervallo di concentrazione: 0,055-0,11 mmol l⁻¹). Sono stati condotti test di batch a pH costante (7) e i campioni sono stati conservati a 20,0 ° C e agitati quotidianamente.

Precedentemente sono state eseguite prove cinetiche preliminari, effettuate nelle stesse condizioni di adsorbimento dei nostri campioni. Tali prove hanno dimostrato che un tempo di contatto di 7 giorni (per le prove di singoli composti) e 15 giorni (per le prove delle miscele binari) è sufficiente per raggiungere la condizione di equilibrio. In seguito, le fasi liquide sono state analizzate mediante gascromatografo accoppiato a uno spettrometro di massa (GCM). Per assicurare l'accuratezza, l'affidabilità e la riproducibilità dei dati raccolti, tutte le prove batch sono stati eseguiti in triplice copia e all'intero dell'isoterma sono stati riportati i valori medi.

Naftalene 10mg/l	Toluene 10 mg/l	Naftalene 10mg/L + Toluene 10 mg/L
1 mg F 400	1 mg F 400	1 mg F 400
3 mg F 400	3 mg F 400	3 mg F 400
5 mg F 400	5 mg F 400	5 mg F 400
10 mg F 400	10 mg F 400	10 mg F 400
20 mg F 400	20 mg F 400	20 mg F 400
50 mg F 400	50 mg F 400	50 mg F 400

Tabella 6.5 Schematizzazione dei campioni sperimentali

6.4 ETILBENZENE E O-XILENE

6.4.1 *Materiali e Metodi*

Prima di eseguire gli esperimenti di adsorbimento, il carbone Filtrasorb 400 è stato setacciato al fine di ottenere una granulometria omogenea, compresa tra 1,0-2,0 mm, e ripetutamente lavato con acqua deionizzata (50 ml di acqua per 1 g di carbone attivo) finché non è stato verificato che l'acqua di risciacquo non mostrasse più alcun cambiamento nella conduttività dopo 1 giorno di contatto. Infine, i campioni sono stati asciugati in stufa a 40 ° C.

Tutte le prove sono stati condotti in modalità batch a pH costante (7) e temperatura (25° C) per 4 settimane.

6.4.2 *Prove batch*

Le soluzioni utilizzate sono state preparate in bottiglie di vetro ambrato ponendo a contatto campioni d'acqua, contenuti aliquote 25 millilitri di etilbenzene e o-xilene in acqua deionizzata, concentrazione 0.25 mmol/L, sono stati aggiunti al F400, mg di 3–50 gamma di concentrazione, in una bottiglia di vetro e mantenuti alla temperatura di 25 ° C (Tab 6.6).

C (mmol/L)	q (mmol/kg)
0,003	123,3
0,006	203,6
0,011	298,3
0,017	388,8
0,029	552,9
0,057	966,8
0,069	1129,8
0,092	1320,6
0,127	1532,8
0,184	1654,0

C (mmol/L)	q (mmol/kg)
0,001	124,5
0,002	206,6
0,004	307,0
0,009	402,4
0,016	584,7
0,051	994,9
0,064	1161,5
0,089	1341,5
0,123	1585,4
0,181	1731,6

Tabella 6.6 *i valori di adsorbimento ottenuti nelle indagini sperimentali dei singoli campioni nei vari rapporti di concentrazione e in corrispondenza dei diversi quantitativi di carbone F400.*

Precedentemente sono state eseguite prove cinetiche preliminari, effettuate nelle stesse condizioni di adsorbimento dei nostri campioni. In seguito, le fasi liquide sono state analizzate in gascromatografia, eseguita da un Dani GC 1000 modello equipaggiato con un rivelatore FID e un sistema di aspirazione capillare spitsplitless.

Le temperature dell'iniettore e del rivelatore erano 150 e 250 °C rispettivamente. Campioni (1,0 µL) sono stati iniettati in modalità split e analizzati su una colonna capillare ELITE 1 (60 m x 0,32 mm D.I., 5 µm film spessore; Perkin Elmer, USA).

L'analisi GC-FID è stato condotto secondo il seguente programma di temperatura: 1,0 min a 80 °C, è aumentato al 7 °C/min a 200 °C; e 1 min a 200 °C.

CAPITOLO 7

RISULTATI SPERIMENTALI

7.1 RISULTATI NAFTALENE E TOLUENE

7.1.1 Adsorbimento Monocomponente

Nelle tabelle 7.1 sono riportati le concentrazioni di equilibrio ottenuti nelle indagini sperimentali dei singoli campioni, nei vari rapporti di concentrazione e in corrispondenza dei diversi quantitativi di carbone F400.

massa F400 (mg)	Toluene (mmol/L)	q (mmol/kg)
0	0,07800	0,00000
1	0,04161	1819,38963
3	0,01806	998,99343
5	0,01011	678,90162
10	0,00375	371,26985
15	0,00229	252,37527
20	0,00119	192,01741
30	0,00077	128,71396
40	0,00049	96,88590
50	0,00035	77,64642

massa F400 (mg)	Naftalene (mmol/L)	q (mmol/kg)
0	0,07800	0,00000
1	0,04980	1409,84814
3	0,02305	915,85037
5	0,01299	650,14770
10	0,00495	365,24696
15	0,00299	250,02041
20	0,00182	190,44152
30	0,00100	128,33505
40	0,00089	96,38254
50	0,00046	77,54294

Tabella 7.1 i valori di adsorbimento ottenuti nelle indagini sperimentali dei singoli campioni nei vari rapporti di concentrazione e in corrispondenza dei diversi quantitativi di carbone F400.

La figura 7.1 mostra le isoterme di adsorbimento su carbone attivo delle soluzioni contenute toluene e naftalene a 20° C

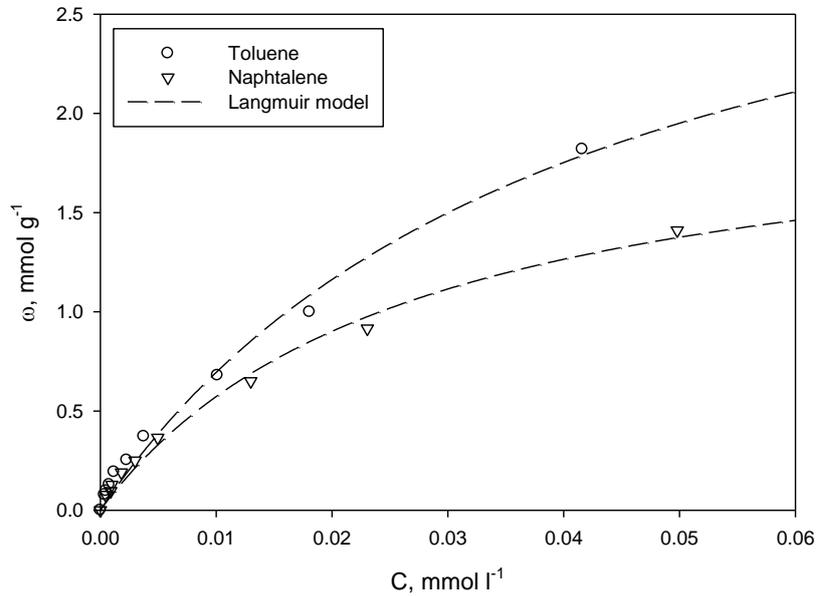


Figura 7.1. *Isoterme di adsorbimento di Toluene e naftalene sul Filtrasorb 400 GAC. T20 ° C, pH7. Confronto tra dati sperimentali (simboli) e i risultati del modello di Langmuir (linee).*

Le curve sono state ottenute sottoponendo i dati sperimentali a “best-fitting” con l'equazione di adsorbimento di Langmuir

$$\omega = \frac{\omega_{MAX} KC}{1 + KC}$$

Dove ω e C sono rispettivamente la quantità adsorbita e la concentrazione della soluzione in equilibrio. Il ω_{max} è la massima capacità di adsorbimento e K è correlato alla energia di interazione.

7.1.2 Analisi dati Monocomponente Naftalene-Toluene

I dati sperimentali sono stati analizzati alla luce dei modelli di adsorbimento di Langmuir e Freundlich.

I due modelli di adsorbimento descrivono bene i dati sperimentali relativi ai due composti come si vede dalla tabella 7.1 ovvero i risultati sperimentali ricadono perfettamente nel modello di adsorbimento descritto da Langmuir

Per entrambi i composti, la capacità di adsorbimento aumenta in maniera proporzionale alla concentrazione di equilibrio, e i valori sulla capacità di adsorbimento su carbone attivo da me riscontrati sono concordi ai dati presenti in letteratura (Ania et al., 2011; Murilo et al., 2011)

I risultati sperimentali indicano inoltre che il Toluene viene adsorbito in misura maggiore rispetto a naftalene, probabilmente a causa di un ingombro sterico differente delle molecole. Dato sottolineato dalla completa caratterizzazione del materiale assorbente, essendo Filtrasorb 400 è un solido microporoso con una distribuzione dei pori di dimensione stretta (Morlay and Joly, 2010,)

Nella tabella 7.2, sono riportati i parametri del modello come derivati da un'analisi di regressione non lineare, insieme con il corrispondente errore standard e il coefficiente di determinazione (R^2).

Isotherm	Equation	Parameter	Value		R ²
			Mean	Std error	
Toluene:					
Freundlich:	$\omega = k \cdot C^n$	K (mmol/g)/(mmol/l) ⁿ	15.48	0.59	0.989
		n	0.67	0.01	
Langmuir:	$\omega = \frac{\omega_{max} K \cdot C}{1 + K \cdot C}$	\square_{max} (mmol/g)	3.56	0.51	0.987
		K (l/mmol)	24.26	5.81	
Naftalene:					
Freundlich:	$\omega = k \cdot C^n$	K (mmol/g)/(mmol/l) ⁿ	8.65	0.33	0.988
		n	0.60	0.010	
Langmuir:	$\omega = \frac{\omega_{max} K \cdot C}{1 + K \cdot C}$	\square_{max} (mmol/g)	2.12	0.17	0.990
		K (l/mmol)	37.05	6.12	

Tabella 7.2 un'analisi di regressione non lineare, insieme con il corrispondente errore standard e il coefficiente di determinazione (R²)

Le curve riportate in figura 7.1 sono state ottenute con “best-fitting” dei dati sperimentali con l'equazione di adsorbimento di Langmuir. La comparazione delle curve del modello con le isoterme ottenute conferma il modello di Lagmuir come il più adatto a descrivere le cinetiche di adsorbimento ottenute.

7.2 RISULTATI NAFTALENE E TOLUENE MULTICOMPONENTE

7.2.1 Adsorbimento multicomponente

L'interazione tra le cinetiche di adsorbimento del toluene e del naftalene è stata osservata conducendo prove sperimentali volte alla realizzazione di isoterme di adsorbimento in sistemi multicomponente.

Sono stati considerando tre sistemi multicomponente contenenti tre serie di soluzioni diverse, ogni serie con un valore costante del rapporto di concentrazione molare iniziale: concentrazione molare iniziale di toluene ($C_0\text{TOL}$) e concentrazione molare iniziale di naftalene ($C_0\text{NAP}$)

Seguendo questo schema, sono state eseguite 3 differenti prove di adsorbimento binario corrispondente ai diversi rapporti di concentrazione iniziale dei due analiti:

Le isoterme di adsorbimento per il rapporto:

$$C_0\text{TOL}: C_0\text{NAP} = 1:1;$$

$$C_0\text{TOL}: C_0\text{NAP} = 1.4:1;$$

$$C_0\text{TOL}: C_0\text{NAP} = 1:1,4$$

Le prove sperimentali su sistemi binari sono state effettuate con nove campioni, tutti dello stesso volume, dosaggio di carbone attivo e lo stesso rapporto di concentrazione iniziale dei due analiti ($C_0\text{TOL}: C_0\text{NAP}$).

Nella figura 7.2 sono riportati i risultati sperimentali per ogni esecuzione di adsorbimento.

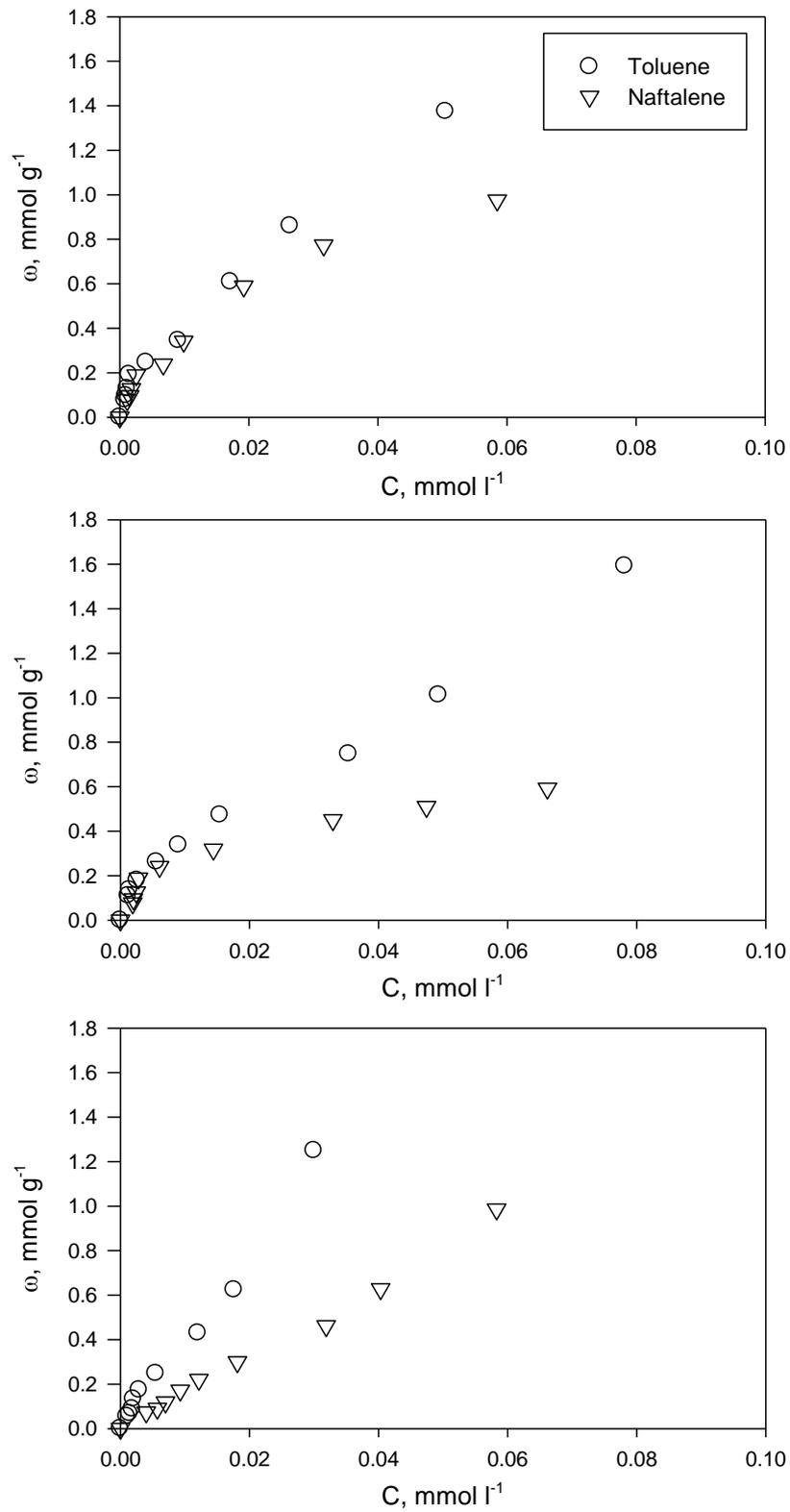


Figura 7.2 Prove di adsorbimento in sistemi binari TolueneNaftalene per rapporto di concentrazione iniziale diversa: A) $C_0TOL: C_0NAP1:1$; B) $C_0TOL: C_0NAP1:1.4$; C) $C_0TOL: C_0NAP1.4:1$. T20 ° C, pH7.

7.2.2 Sistema Multicomponente Toluene Naftalene

Rapporti di concentrazione 1:1

L'applicazione del modello di Langmuir multicomponente risulta conforme alle cinetiche di adsorbimento descritte dai i dati sperimentali ottenuti.

L'analisi di regressione non lineare in particolare per il Toluene il modello restituisce un valore dell'errore pari a $R^2 = 0.890$ ($\omega_{\max} = 3.56$ mmol/g)

Per il Naftalene, invece, il modello restituisce un valore dell'errore leggermente più alto $R^2 = 0.919$ ($\omega_{\max} = 2.12$ mmol/g) (Fig 7.3).

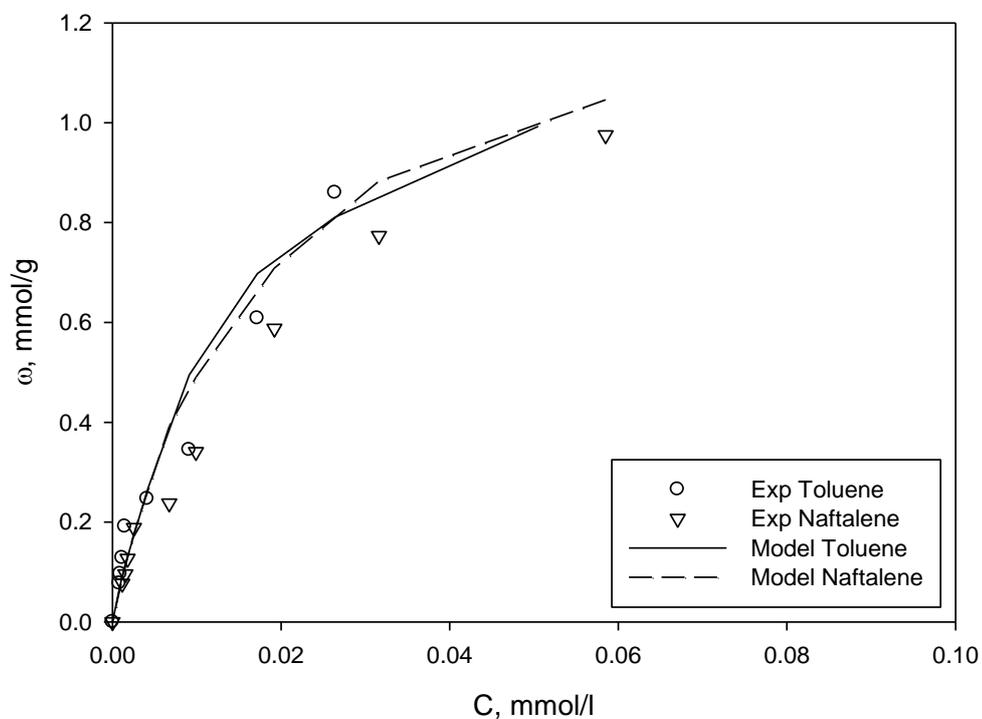


Figura 7.3 Confronto tra dati sperimentali e modello adsorbimento

Dal grafico si evince che il modello di Langmuir applicato descrive bene i dati sperimentali ottenuti dalle cinetiche di adsorbimento, discostandosi leggermente per i dati sperimentali del naftalene.

7.2.3 Sistema Multicomponente Toluene Naftalene

Rapporti di concentrazione 1.4 :1

L'applicazione del modello di Langmuir multicomponente risulta conforme alle cinetiche di adsorbimento descritte dai i dati sperimentali ottenuti.

L'analisi di regressione non lineare in particolare per il toluene il modello restituisce un valore dell'errore $R^2=0.871$ ($\omega_{\max}=3.56$ mmol/g).

Per il Naftalene, il modello restituisce un valore dell'errore $R^2=0$ ($\omega_{\max}=3.56$ mmol/g o 2.12 mmol/g). (Fig. 7.4).

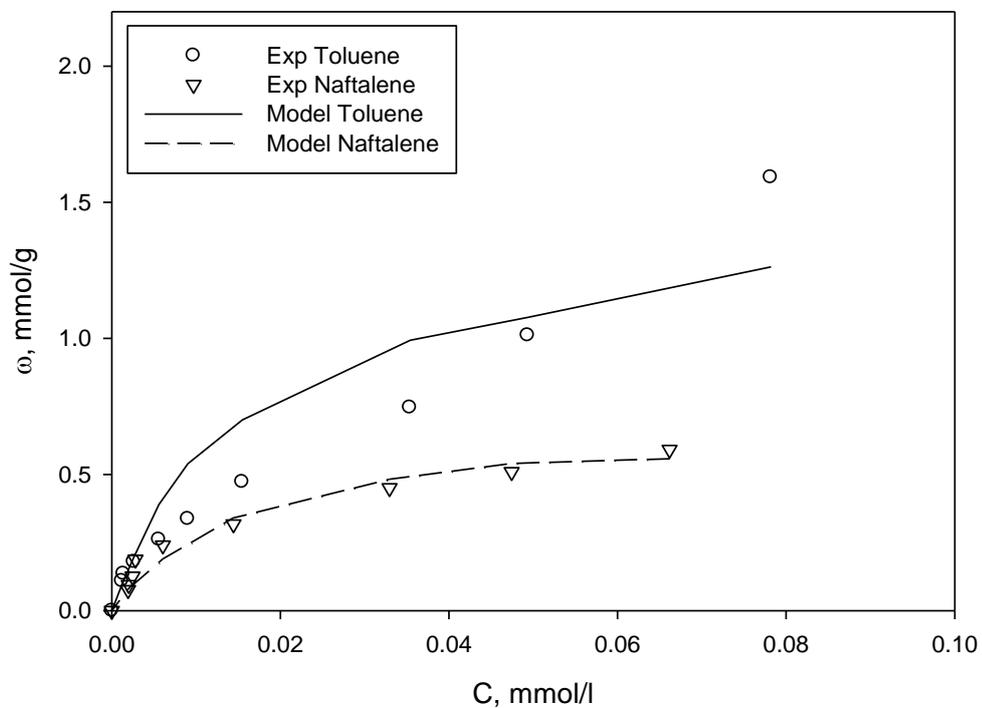


Figura 7.4 Confronto tra dati sperimentali e modello adsorbimento

Dal grafico si evince che il modello di Langmuir descrive bene i dati sperimentali ottenuti dalle cinetiche di adsorbimento, discostandosi leggermente per i dati sperimentali del naftalene.

7.2.4 Sistema Multicomponente Toluene Naftalene

Rapporti di concentrazione 1:1.4

L'applicazione del modello di Langmuir multicomponente risulta conforme alle cinetiche di adsorbimento descritte dai i dati sperimentali ottenuti (Fig 7.5)

In questa serie dati, l'ultimo valore per il toluene sembra essere molto più alto degli altri punti dell'isoterma, influenzando i valori della regressione.

L'analisi di regressione non lineare per il Toluene, il modello restituisce un valore dell'errore $R^2=0.732$. Se si lascia libero il valore di ω_{\max} , il valore dell'errore aumenta $R^2=0.869$ (con $\omega_{\max} = 5.044$).

Per il Naftalene, il modello restituisce un $R^2=0$. Se si lascia libero il valore di ω_{\max} , il valore dell'errore aumenta $R^2=0.760$ (con $\omega_{\max} = 1.159$)

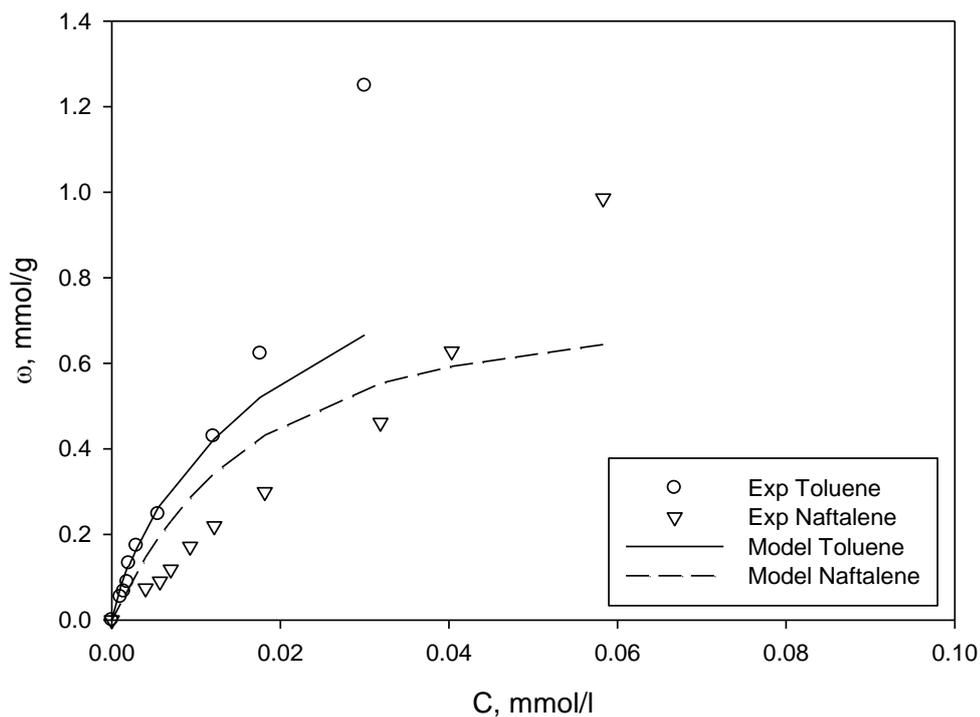


Figura 7.5 Confronto tra dati sperimentali e modello adsorbimento

Dal grafico si evince che il modello di Langmuir descrive bene i dati sperimentali ottenuti dalle cinetiche di adsorbimento, discostandosi leggermente per i dati sperimentali del naftalene. Per il toluene, il punto estremo sembra condizionare i valori della regressione

I dati sperimentali mostrano che, in ciascun sistema binario, la capacità di adsorbimento del toluene si conferma superiore al corrispondente del naftalene.

Un cambiamento del rapporto di concentrazione iniziale determina una marcata influenza sulla capacità di adsorbimento del naftalene, mentre tale effetto è minore sull'adsorbimento del toluene.

Tuttavia, per entrambi gli analiti la capacità di adsorbimento in sistemi binari è inferiore rispetto al corrispondente in sistemi monocomponente, a causa di una competizione verso gli stessi siti attivi di legame.

7.2.5 Analisi dati Multicomponente Naftalene-Toluene

Al fine di fornire un'analisi più approfondita dell'intero set di dati sperimentali, sono state analizzate tutte le isoterme di adsorbimento binario applicando il modello di Langmuir multicomponente, la cui espressione viene descritta nella seguente equazione (I):

$$\omega_1 = \omega_{1,MAX} \frac{K_1 C_1}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2} \quad (I)$$

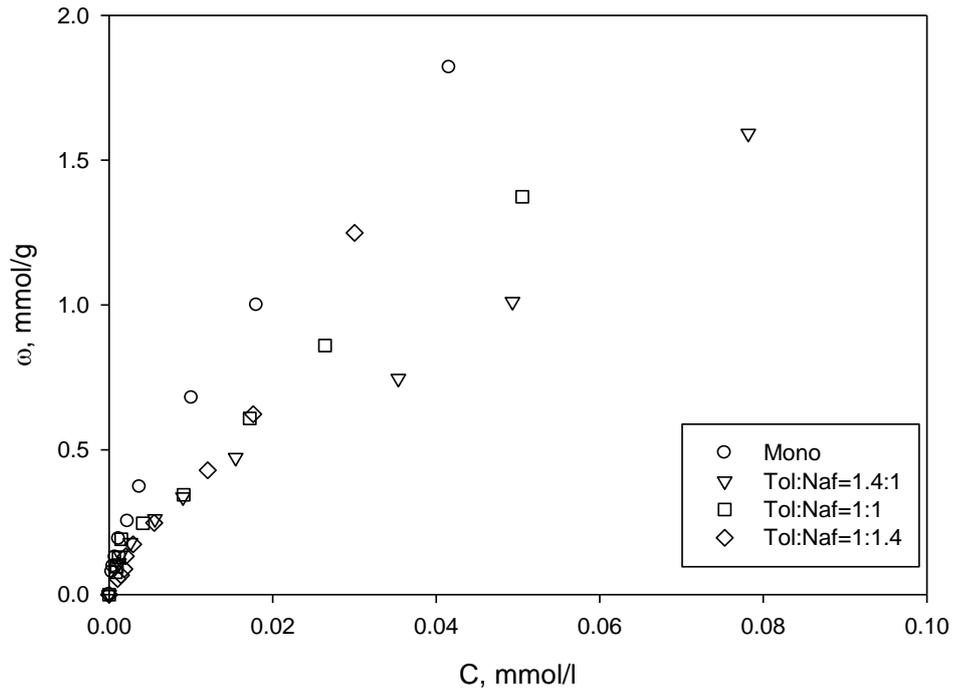
dove ω_1 è la capacità di adsorbimento del composto 1, ω_{1MAX} è il corrispondente valore massimo e C_1 e K_1 sono rispettivamente la concentrazione di equilibrio e costante di adsorbimento del composto 1 e C_2 e K_2 sono rispettivamente la concentrazione di equilibrio e costante di adsorbimento del composto 2 .

Le costanti di adsorbimento di entrambi i composti (ω_{MAX} , C_i e K_i) devono essere derivate individualmente dalle prove di adsorbimento monocomponente, così come prescritto da un'applicazione rigorosa del modello di Langmuir, in quanto rappresentano proprietà intrinseche della coppia sorbato-adsorbente. Inoltre, nell'equazione (I) ω_{MAX} , è un valore

costante per entrambi i composti in quanto è una proprietà intrinseca dell'adsorbente.

L'analisi di regressione ha mostrato una deviazione significativa tra valori sperimentali e le previsioni del modello (Fig 7.6).

TOLUENE



NAFTALENE

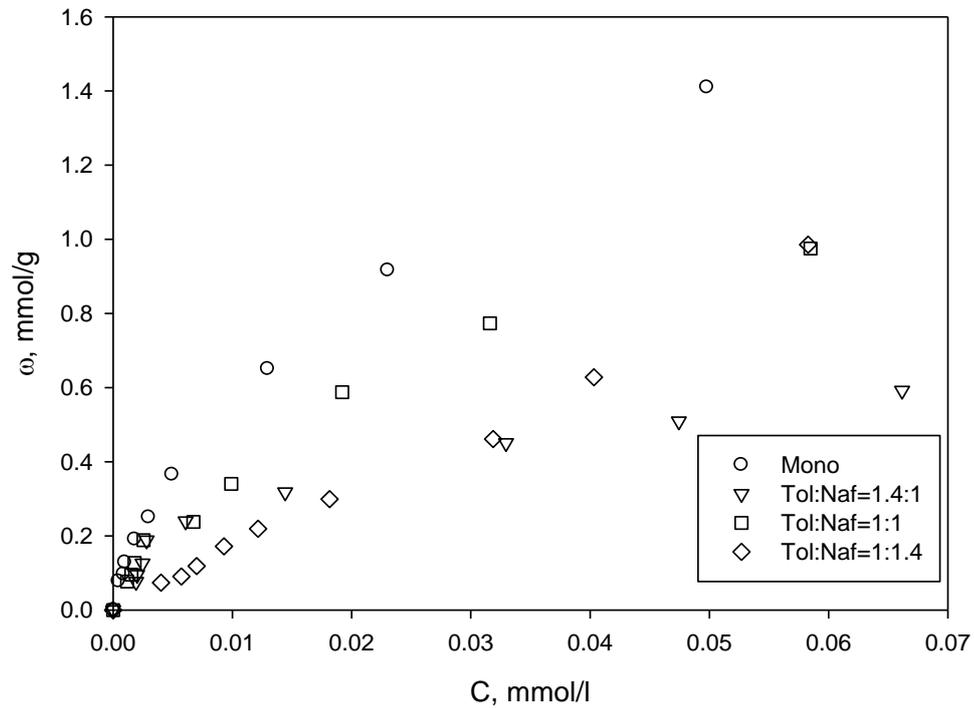


Figura 7.6 Andamenti relativi alle miscele binarie con i rapporti di concentrazione in ingresso

Laddove la regressione restituiva valori bassi del coefficiente di determinazione, si sono fatte ipotesi diverse sul valore di ω_{MAX} . Le ipotesi di base di questo modello, infatti, risultano essere troppo restrittive per i contaminanti studiati. Dati in letteratura (Erto et al., 2009) dimostrano l'esistenza di interazioni laterale tra molecole organiche, probabilmente riconducibili alla loro forma asimmetrica (per quanto riguarda il Toluene), che possono incidere sull'applicazione del modello multicomponente Langmuir.

7.7 RISULTATI ETILBENZENE E O-XILENE MONOCOMPONENTE

7.3.1 Adsorbimento Monocomponente

Nelle tabelle 7.3 sono riportati le concentrazioni di equilibrio ottenuti nelle indagini sperimentali dei singoli campioni, nei vari rapporti di concentrazione e in corrispondenza dei diversi quantitativi di carbone F400.

C (mmol/L)	q (mmol/kg)
0,003	123,3
0,006	203,6
0,011	298,3
0,017	388,8
0,029	552,9
0,057	966,8
0,069	1129,8
0,092	1320,6
0,127	1532,8
0,184	1654,0

C (mmol/L)	q (mmol/kg)
0,001	124,5
0,002	206,6
0,004	307,0
0,009	402,4
0,016	584,7
0,051	994,9
0,064	1161,5
0,089	1341,5
0,123	1585,4
0,181	1731,6

Tabella 7.3 i valori di adsorbimento ottenuti nelle indagini sperimentali dei singoli campioni nei vari rapporti di concentrazione e in corrispondenza dei diversi quantitativi di carbone F400.

La figura 7.7 mostra le isoterme di adsorbimento su carbone attivo delle soluzioni contenute Etilbenzene e O-Xilene a 25° C

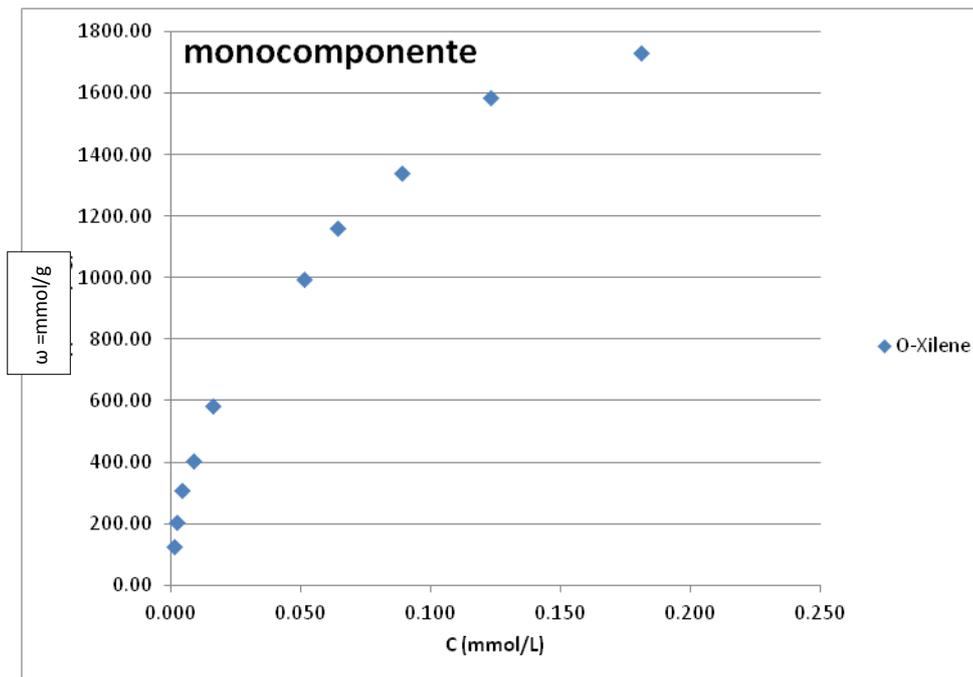
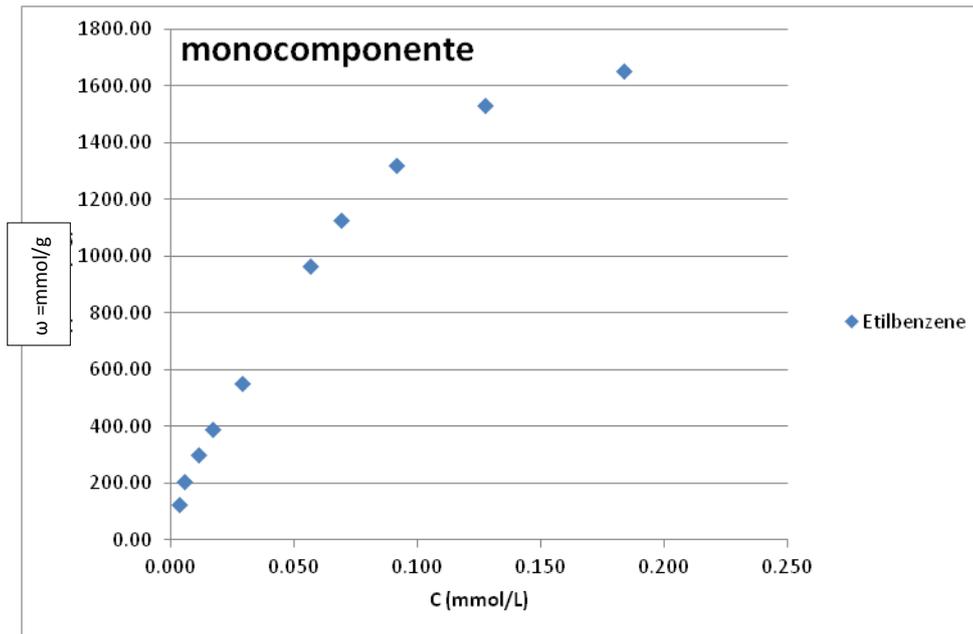


Figura 7.7 . *Isoterme di adsorbimento di Etilbenzene e O-Xilene sul Filtrasorb 400 GAC. T25 ° C, pH7*

7.3.2 Analisi dati Monocomponente Etilbenzene-Oxilene

I modelli di Langmuir e Freundlich descrivono bene i dati sperimentali relativi ai due composti, mentre Henry e Langmuir-Freundlich risultano meno accurati o con eccessiva incertezza sui parametri determinati.

I due modelli di adsorbimento descrivono bene i dati sperimentali relativi ai due composti come si vede dalla tabella 7.2 ovvero i risultati sperimentali ricadono perfettamente nel modello di adsorbimento descritto da Langmuir

Isotherm	Equation	Parameter	Value		R ²
			Mean	Std error	
Etilbenzene:					
Henry	$\omega = H \cdot C$	H (l/mol)	15.78	1.00	0.932
Freundlich:	$\omega = k \cdot C^n$	K (mmol/g)/(mmol/l) ⁿ n	7.34 0.71	0.37 0.01	0.998
Langmuir:	$\omega = \frac{\omega_{max} \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C}$	ω_{max} (mmol/g) K (l/mmol)	2.84 9.30	0.38 1.94	0.992
Langmuir-Freundlich:	$\omega = \frac{\omega_{max} (K \cdot C)^n}{1 + (K \cdot C)^n}$	ω_{max} (mmol/g) K (l/mmol) n	178.0 0.041 0.718	457.4 1.09 0.0351	0.998
Oxylene:					
Henry	$\omega = H \cdot C$	H (l/mol)	16.99	2.15	0.748
Freundlich:	$\omega = k \cdot C^n$	K (mmol/g)/(mmol/l) ⁿ n	4.51 0.50	0.14 0.009	0.998
Langmuir:	$\omega = \frac{\omega_{max} \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C}$	ω_{max} (mmol/g) K (l/mmol)	1.64 37.92	0.15 9.41	0.974
Langmuir-Freundlich:	$\omega = \frac{\omega_{max} (K \cdot C)^n}{1 + (K \cdot C)^n}$	ω_{max} (mmol/g) K (l/mmol) n	53.10 0.088 0.509	344.1 0.60 0.047	0.998

Tabella 7.2 un'analisi di regressione non lineare, insieme con il corrispondente errore standard e il coefficiente di determinazione (R²)

Per entrambi i composti, la capacità di adsorbimento aumenta in maniera proporzionale alla concentrazione di equilibrio, e i valori sulla capacità di

adsorbimento su carbone attivo da me riscontrati sono concordi ai dati presenti in letteratura (Ania et al., 2011; Murilo et al., 2011)

Dall'analisi delle isoterme di adsorbimento si riscontra un andamento asintotico delle isoterme, La tendenza al raggiungimento del plateau conferma la saturazione del sistema

I dati sperimentali mostrano che, nelle condizioni di concentrazione investigate, l'O-XILENE si adsorbe in misura maggiore rispetto all'ETILBENZENE.

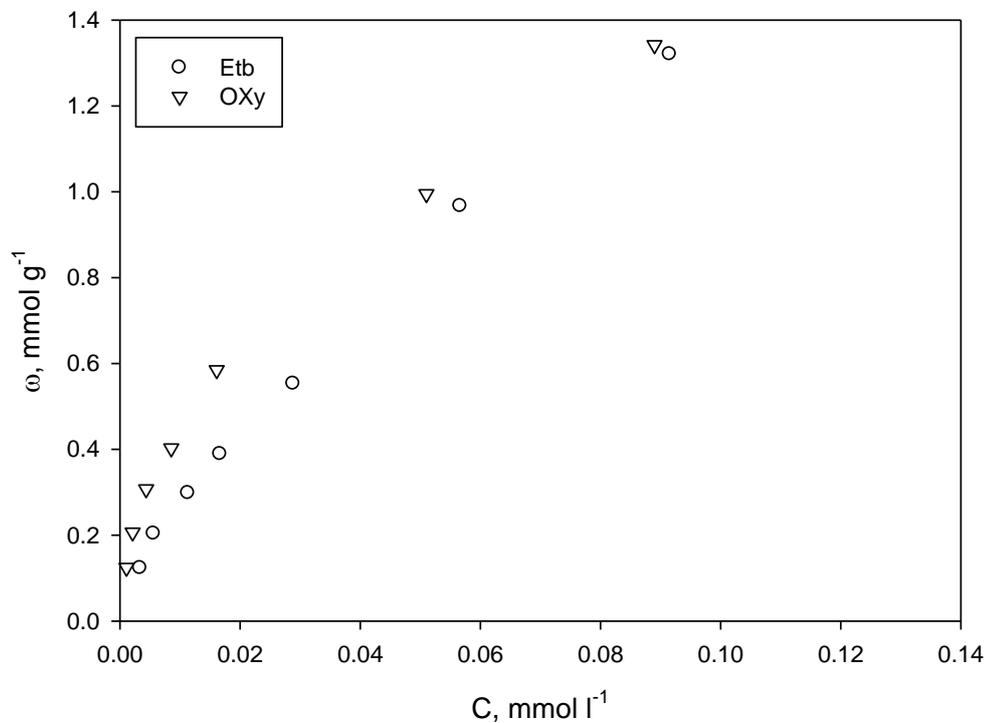


Figura 7.8. *Isoterme di adsorbimento di Etylbenzene e Oxylene sul Filtrasorb 400 GAC. T20 ° C, pH7.*

Le curve riportate in figura 7.8 sono state ottenute con “best-fitting” dei dati sperimentali con l'equazione di adsorbimento di Langmuir. La comparazione delle curve del modello con le isoterme ottenute conferma il modello di Lagmuir come il più adatto a descrivere le cinetiche di adsorbimento ottenute

7.8 RISULTATI ETILBENZENE E O-XILENE EFFETTI DELLA FORZA IONICA

Il secondo step sperimentale ha avuto come obiettivo lo studio dell'interferenza della forza ionica sulle cinetiche di adsorbimento, mediante l'utilizzo di un sale inorganico: l'acetato di sodio CH_3COONa . L'effetto della forza ionica è stato studiato utilizzando soluzioni di etilbenzene e o-xilene in acqua deionizzata, concentrazione 0.25 mmol/L contenente 0,01 e 0,05 mM CH_3COONa , rispettivamente (Fig 7.9).

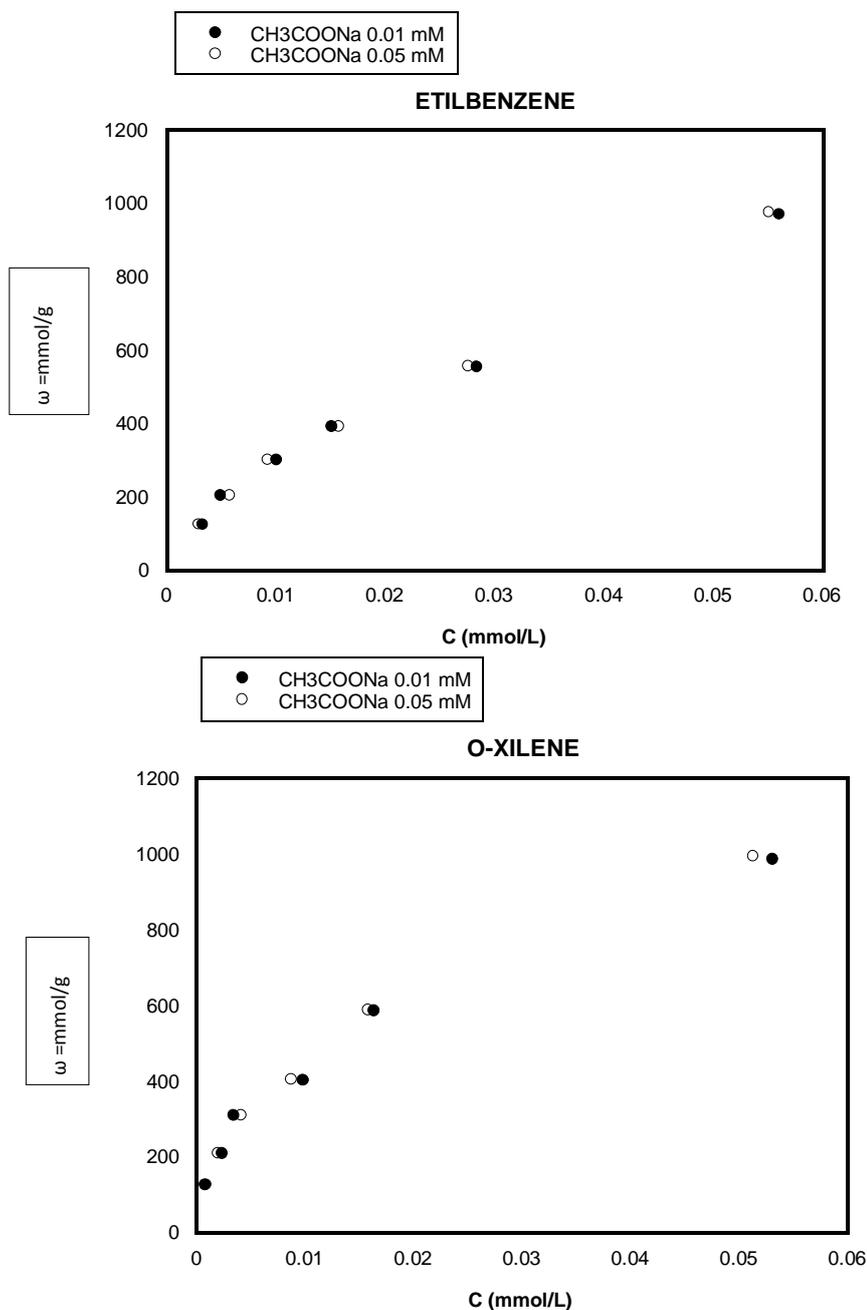


Figura 7.9. Isoterme di adsorbimento di Etilbenzene e O-Xilene sul Filtrasorb 400 GAC. T25 ° C, in acqua deionizzata, 0,01 e 0,05 mM CH_3COONa

7.4.1 Analisi effetti della Forza Ionica

Dalla comparazione tra i grafici dei sistemi monocomponenti in acqua non deionizzata e i sistemi monocomponente in acqua deionizzata, (0,01 e 0,05 mM CH₃COONa) si evidenzia lo stesso andamento tra le isoterme, dimostrando che la presenza di acetato di sodio non ha effetti sulle isoterme di adsorbimento.

Gli effetti della forza ionica sull'adsorbimento sono ampiamente descritti in letteratura per i sali organici; i dati sperimentali finquì discussi, ci permettono di affermare che anche i sali inorganici non hanno effetti sull'andamento dell' adsorbimento su carboni attivi.

7.9 RISULTATI ETILBENZENE E O-XILENE MULTINOCOMPONENTE

7.5.1 Adsorbimento multicomponente

L'interazione tra etilbenzene e O-xilene nell'adsorbimento su carbone attivo è stato analizzato mediante la realizzazioni di isoterme di adsorbimento ottenute partendo da tre serie di soluzioni diverse, ogni serie caratterizzata da un valore costante del rapporto di concentrazione molare: concentrazione molare iniziale di etilbenzene ($C_0\text{Etil}$) e concentrazione molare iniziale di O-xilene ($C_0\text{O-Xi}$).

Le prove sperimentali su sistemi binari sono state effettuate con 10 campioni, tutti dello stesso volume, dosaggio di carbone attivo e lo stesso rapporto di concentrazione iniziale dei due analiti ($C_0\text{Etil}: C_0\text{O-Xi}$).

Seguendo questo schema, sono state eseguite 3 differenti prove di adsorbimento binario corrispondente ai diversi rapporti di concentrazione iniziale dei due analiti:

Le isoterme di adsorbimento per il rapporto:

$C_0\text{Etil}: C_0\text{O-Xi} = 1:1$;

$C_0\text{Etil}: C_0\text{O-Xi} = 1.4:1$;

$C_0\text{Etil}: C_0\text{O-Xi} = 1:1,4$

Nella figura 7.9 sono riportati le isoterme di adsorbimento per le tre diverse soluzioni.

7.5.2 Sistema Multicomponente Etilbenzene O-Xilene

Rapporti di concentrazione 1:1

L'applicazione del modello di Langmuir multicomponente risulta conforme alle cinetiche di adsorbimento descritte dai i dati sperimentali ottenuti.

Per entrambe le sostanze la regressione è stata fatta con i dati (K_i e w_{max}) relativi al modello di Langmuir monocomponente (tabella 7.2), così come prescritto da un'applicazione rigorosa del modello di Langmuir

L'analisi di regressione non lineare in particolare per l'etilbenzene il modello restituisce un valore dell'errore pari a $R^2= 0.25$

Per l'O-Xilene, invece, il modello restituisce un valore dell'errore leggermente più alto $R^2= 0.919$ ($w_{max} =2.12$ mmol/g) (Fig 7.10)

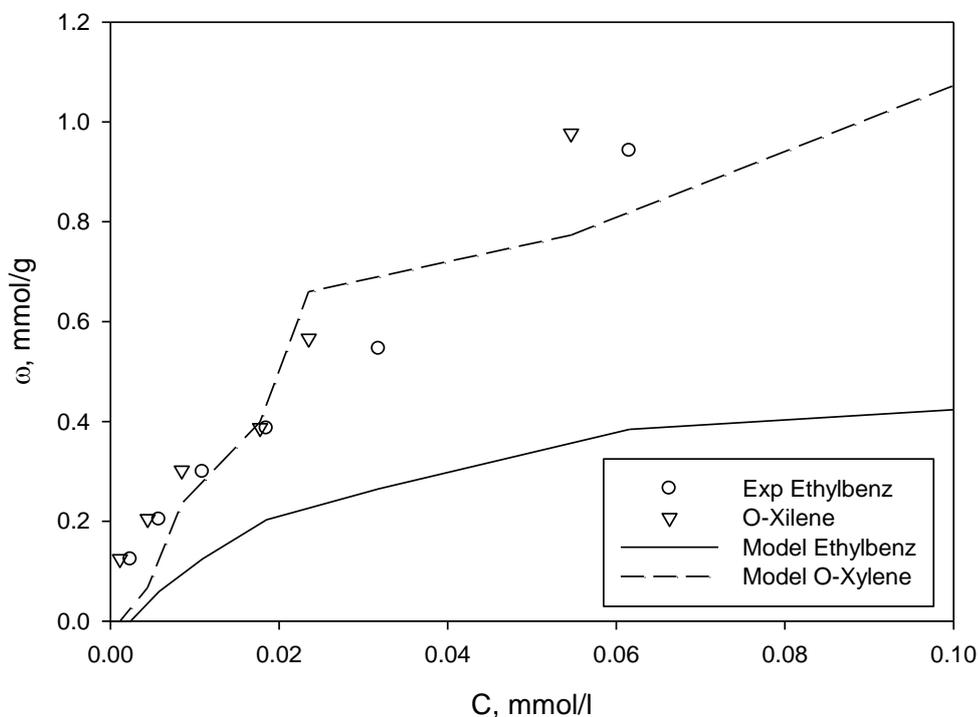


Figura 7.10 Confronto tra dati sperimentali e modello adsorbimento

7.5.3 Sistema Multicomponente Etilbenzene O-Xilene

Rapporti di concentrazione 2:1

L'analisi di regressione non lineare per l'etilbenzene, il modello restituisce un valore dell'errore $R^2 = 0.613$. Per l'O-xilene, il modello restituisce un $R^2 = 0.887$ (Fig. 7.11)

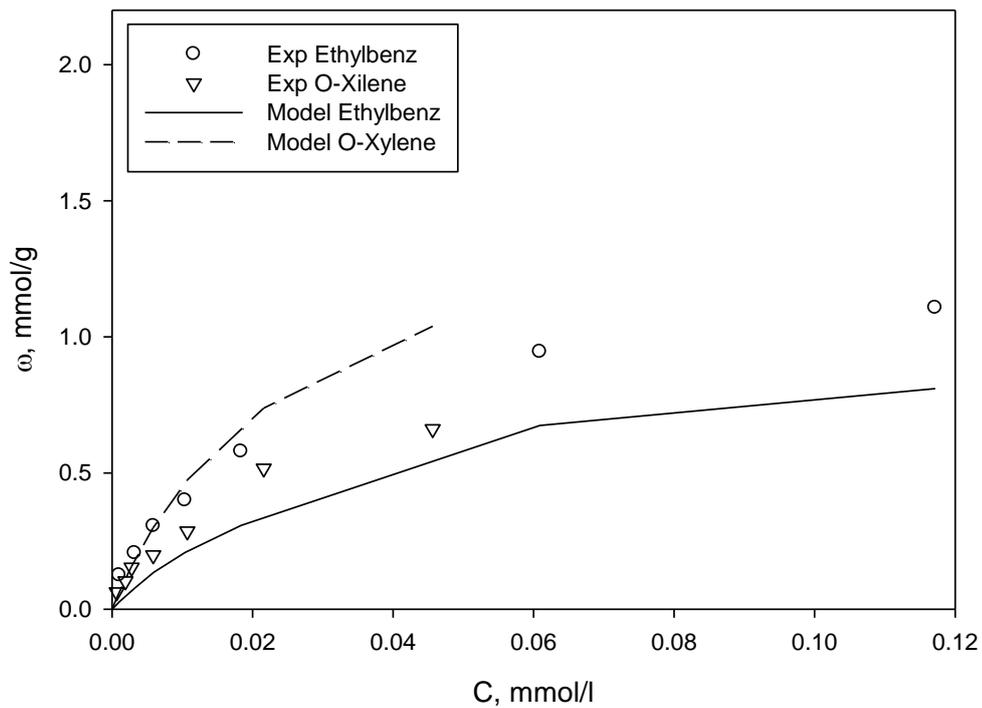


Figura 7.11 Confronto tra dati sperimentali e modello adsorbimento

Dal grafico si nota che il modello meglio i dati relativi all'O-XILENE
tranne per concentrazioni elevate, mentre è piuttosto scadente per i dati
dell'ETILBENZENE

7.5.5 Sistema Multicomponente Etilbenzene : O-Xilene

Rapporti di concentrazione 1:2

L'analisi di regressione non lineare per l'etilbenzene, il modello restituisce un valore dell'errore $R^2 = 0$. Per l'O-xilene, il modello restituisce un $R^2 = 0.973$ (Fig.7.12)

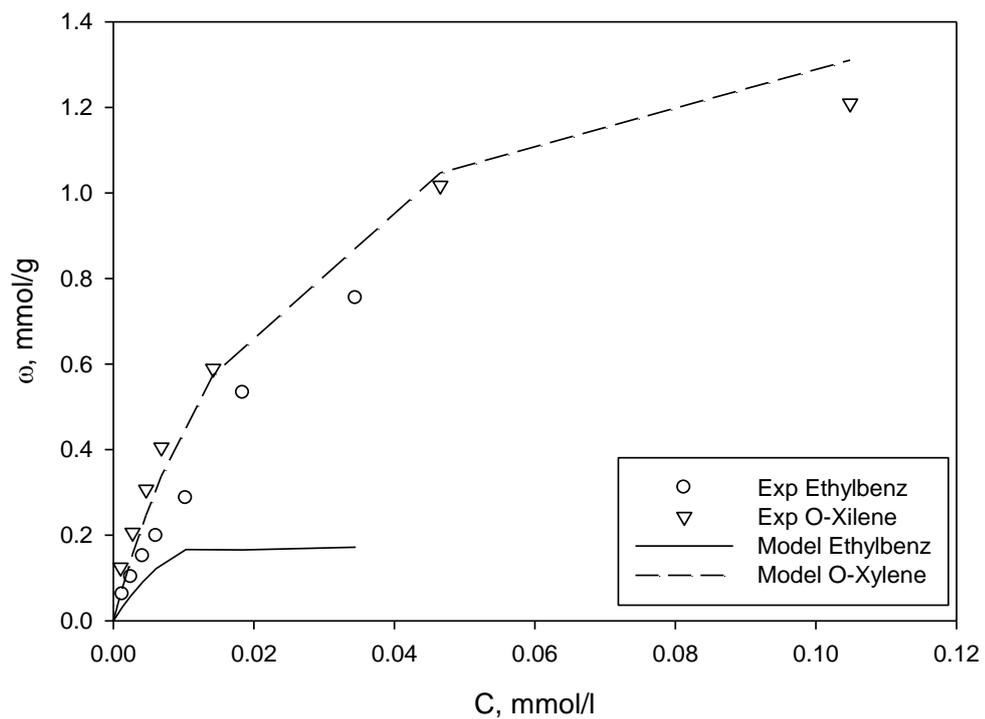


Figura 7.12 Confronto tra dati sperimentali e modello adsorbimento

Dal grafico si nota che il modello fitta bene i dati relativi all'O-XILENE, mentre sottostima quelli relativi all'ETILBENZENE, in particolare per concentrazioni elevate.

7.5.6 Analisi dati Multicomponente Etilbenzene O-xilene

Al fine di fornire un'analisi più approfondita dell'intero set di dati sperimentali, sono state analizzate tutte le isoterme di adsorbimento binario applicando il modello di Langmuir multicomponente, la cui espressione viene descritta nella seguente equazione (I):

$$\omega_1 = \omega_{1,MAX} \frac{K_1 C_1}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2} \quad (I)$$

dove ω_1 è la capacità di adsorbimento del composto 1, ω_{1MAX} è il corrispondente valore massimo e C_1 e K_1 sono rispettivamente la concentrazione di equilibrio e costante di adsorbimento del composto 1 e C_2 e K_2 sono rispettivamente la concentrazione di equilibrio e costante di adsorbimento del composto 2 .

Le costanti di adsorbimento di entrambi i composti (ω_{MAX} , C_i e K_i) devono essere derivate individualmente dalle prove di adsorbimento monocomponente, così come prescritto da un'applicazione rigorosa del modello di Langmuir, in quanto rappresentano proprietà intrinseche della coppia sorbato-adsorbente. Inoltre, nell'equazione (I) ω_{MAX} , è un valore costante per entrambi i composti in quanto è una proprietà intrinseca dell'adsorbente.

L'analisi di regressione ha mostrato una deviazione significativa tra valori sperimentali e le previsioni del modello (Fig 7.13).

Dalla comparazione delle isoterme di adsorbimento riportate nei grafici in figura 7.9 si evince la totale mancanza d'interferenza tra l'etilbenzene e l'o-xilene nelle cinetiche di adsorbimento nei diversi rapporti di concentrazione.

Ciò dimostra che le molecole non risentono né di effetti sinergici, né competono tra loro, ed inoltre del sul carbone attivo sono disponibili un numero tale di siti di legame da permettere il totale adsorbimento di entrambi gli inquinanti nelle concentrazioni utilizzate. Questo evidenzia la capacità del sistema di adsorbire i due contaminati considerati anche a concentrazioni più elevate.

L'aspetto rilevante è che le concentrazioni scelte per gli studi sperimentali sono proprio quelle riscontrate nei sedimenti contaminati, per cui il sistema di adsorbimento si dimostra interessante per l'applicazione in una tecnologia di bonifica, il capping, su siti reali.

ETILBENZENE

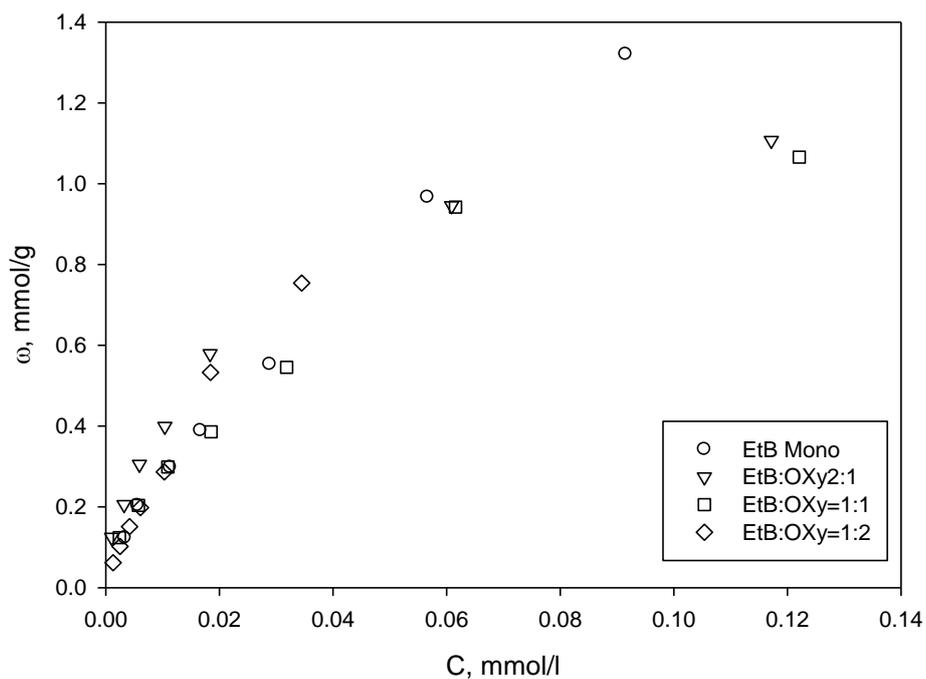


Figura 7.13 Andamenti relativi alle miscele binarie con i rapporti di concentrazione in ingresso

Le capacità di adsorbimento dei sistemi binari non sono sempre inferiori al monocomponente e, a meno di scostamenti, sembrano non differire tanto al variare dei rapporti di concentrazione. Le differenze sembrerebbero imputabili più ad incertezze sperimentali che a reali differenze

O-XILENE

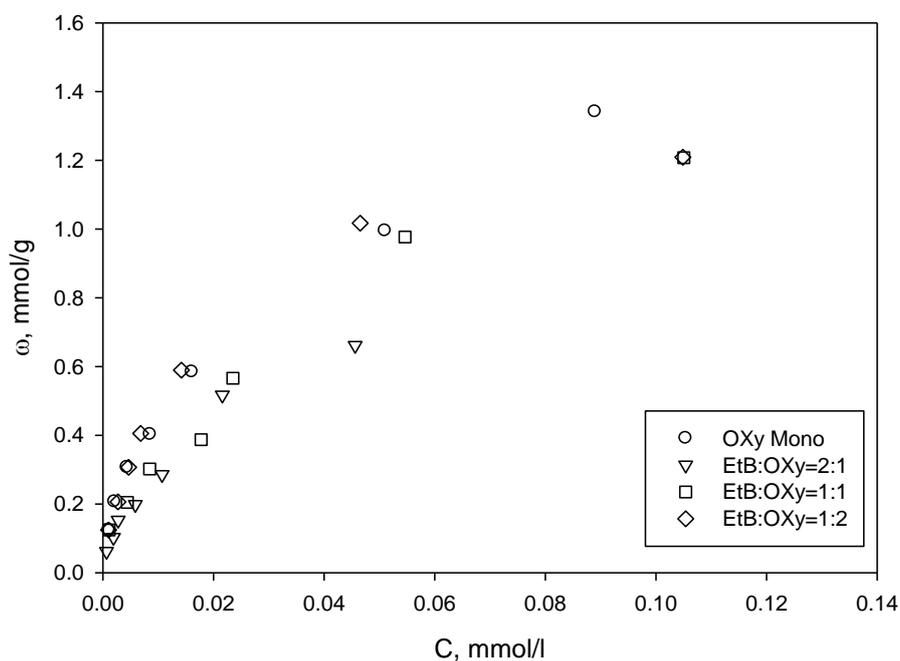


Figura 7.13 Andamenti relativi alle miscele binarie con i rapporti di concentrazione in ingresso

In questo caso, le capacità di adsorbimento dei sistemi binari inferiori (ETB:OXI=2:1 e ETB:OXI=1:1) o circa uguali (ETB:OXI=1:2) al caso monocomponente, in linea con quanto ci si attende. Inoltre, sembra che le capacità di adsorbimento rispettino un ordine, sulla base del concetto secondo cui “più ce n’è, più se ne adsorbe”.

7.10 RISULTATI ETILBENZENE E O-XILENE EFFETTI DELLA TEMPERATURA

L’ultimo step sperimentale ha riguardato lo studio dell’interferenza della temperatura cinetiche di adsorbimento

L’effetto della temperatura è stato studiato ponendo le stesse soluzioni di etilbenzene e o-xilene a in incubazione a quattro diverse temperature (Tab7.3 a) e b)):

a)

Concentrazione (mmol/kg)	ω (mmol/kg) 4°C	ω (mmol/kg) 14°C	ω (mmol/kg) 25°C	ω (mmol/kg) 34°C
0,001	124,594	124,451	124,451	124,024
0,002	206,861	206,624	206,576	204,749
0,005	306,680	305,256	307,036	303,120
0,008	403,349	398,602	402,400	394,805
0,014	589,437	584,3810951	584,737	569,072
0,042	1037,649	1023,407918	994,926	979,432
0,066	1531,404	1388,995	1341,525	1222,850

b)

Concentrazione (mmol/L)	ω (mmol/kg) 4°C	ω (mmol/kg) 14°C	ω (mmol/kg) 25°C	ω (mmol/kg) 34°C
0,003	123,466	123,311	123,311	123,003
0,004	204,936	203,135	203,650	201,849
0,008	302,954	299,481	298,323	295,621
0,011	399,126	393,981	388,835	383,689
0,016	583,754	568,317	552,880	537,443
0,038	1059,373	1028,499	966,752	920,441
0,064	1552,115	1474,930	1320,562	1191,921

Tabella 7.3 a). Soluzioni di *O*-xilene con le relative efficienze di adsorbimento ω a 4°C, 14°C, 25°C e 34°C.

b) Soluzioni di Etilbenzene con le relative efficienze di adsorbimento ω a 4°C, 14°C, 25°C e 34°C.

Le isoterme di adsorbimento ottenute per i singoli composti sono riportati in figura: *O*-xilene Fig 7.14, ed etilbenzene figura 7.15

O-XILENE

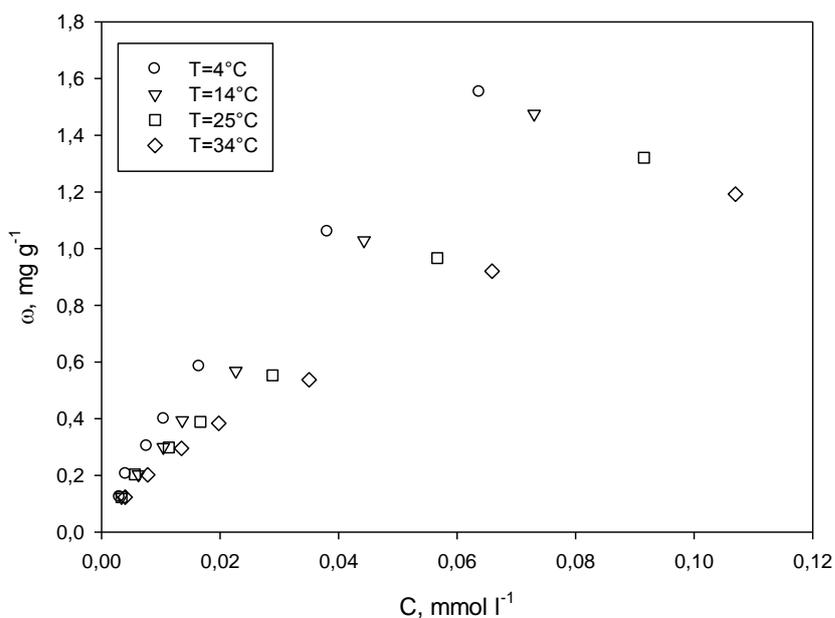


Figura 7.14. Isotherme di adsorbimento *O*-Xilene sul Filtrasorb 400 a 4°C, 14°C, 25°C e 34°C.

ETILBENZENE

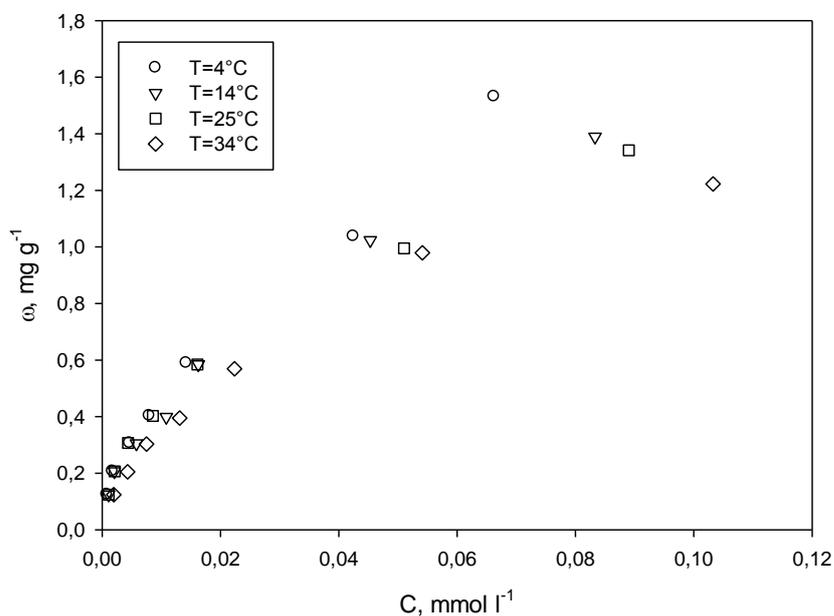


Figura 7.15. *Isoterme di adsorbimento Etilbenzene sul Filtrasorb 400 a 4°C, 14°C, 25°C e 34°C.*

In entrambi i casi, dati sono in linea con l'esotermicità del fenomeno

7.6.1 *Analisi effetti della Temperatura*

Dalla comparazione tra le isoterme di adsorbimento, così come mostrato in figura, il miglior adsorbimento per entrambi gli analiti si ha a 4°C, restando in linea con i dati presenti in letteratura sull'incidenza della temperatura.

CAPITOLO 8

CONCLUSIONI

L'intero lavoro di tesi è stato focalizzato su uno studio sperimentale dei fenomeni di adsorbimento da soluzioni acquose contenenti idrocarburi ciclici aromatici: il naftalene, il toluene, l'etilbenzene e l'o-xilene. Lo studio è stata realizzato utilizzando un carbone attivo commerciale Filtrasorb 400.

L'attività sperimentale ha riguardato lo studio di carattere termodinamico, nell'ambito del quale sono stati analizzati sia i sistemi monocomponente che quelli multicomponente.

I risultati sperimentali mostrano che Filtrasorb 400 ha una buona capacità di adsorbimento nei confronti dei composti in esame.

Si è inoltre evidenziato che la capacità di adsorbimento è variabile: in particolare risulta crescente al crescere della concentrazione di equilibrio in soluzione, mentre è praticamente indipendente dai valori di pH e salinità.

I dati sperimentali sono stati modellati utilizzando il modello di Langmuir mono e multi componente, mostrando una buona correlazione tra le previsioni del modello e i dati ottenuti.

Lo studio delle capacità di adsorbimento dei carboni attivi nei confronti dei composti in esame è stato esteso anche ai sistemi multicomponenti, focalizzando l'attenzione sulla dipendenza dal valore del rapporto tra le concentrazioni iniziali dei due analiti.

Nel sistema binario toluene-naftalene i risultati mostrano che, in ciascun sistema binario, la capacità di adsorbimento del toluene si conferma superiore al corrispondente del naftalene.

Un cambiamento del rapporto di concentrazione iniziale determina una marcata influenza sulla capacità di adsorbimento del naftalene, mentre tale effetto è minore sull'adsorbimento del toluene.

Tuttavia, per entrambi gli analiti la capacità di adsorbimento in sistemi binari è inferiore rispetto al corrispondente in sistemi monocomponente, a causa di una competizione verso gli stessi siti attivi di legame.

Nel sistema binario etilbenzene-oxilene non ci sono interferenze nelle cinetiche di adsorbimento, ciò evidenzia che le molecole non risentono né di effetti sinergici, né competono tra loro, probabilmente perchè sul carbone attivo sono disponibili un numero tale di siti di legame da permettere il totale adsorbimento di entrambi gli inquinanti nelle concentrazioni utilizzate. Questo evidenzia la capacità del sistema di adsorbire i due contaminati considerati anche a concentrazioni più elevate.

Lo studio sull'interferenza della forza ionica e della temperatura permette inoltre di sottolineare l'idoneità di tale metodica per l'applicazione in ambienti marini, nei quali la concentrazione salina è elevata. Per di più essendo favorite le cinetiche di adsorbimento a 4°C, il capping si rende particolarmente interessante sui sedimenti, in quanto collocati in acque profonde.

Da un punto di vista applicativo, i dati e le previsioni modellistiche mostrano che il processo di adsorbimento con carboni attivi è un valido supporto da inserire all'interno del reactive capping come tecnologia di bonifica dei sedimenti contaminati.

APPENDICE

GASCROMATOGRAFIA (GC)

Questa tecnica cromatografica che è puramente strumentale e si avvale di apparecchiature ad elevato contenuto tecnologico, prende il nome dalla fase mobile che è un gas; tale gas è detto gas carrier o gas di trasporto. Le miscele da separare possono essere costituite da gas, da liquidi o da solidi sciolti in solventi volatili; i liquidi e i solidi devono però essere vaporizzabili e, soprattutto, termostabili.

La termostabilità alla temperatura di vaporizzazione è un requisito molto importante; se i composti da analizzare infatti subiscono decomposizioni termiche, si effettuerà l'analisi dei prodotti di pirolisi e non dei composti di partenza.

Per quanto riguarda le fasi stazionarie o fisse, esse sono contenute in colonne e possono essere come schematizzate nella tabella (A.1) sottostante:

Fase mobile	Fase stazionaria	Meccanismo di separazione	Tecnica cromatografica
GAS	Solido attivo e/o setacci molecolari	Adsorbimento e/o esclusione	Cromatografia gas-solido (GSC)
(GC)	Liquido su supporto solido inerte (o solo liquido) nelle colonne capillari WCOT	Ripartizione	Cromatografia gas-liquido (GLC)

Tabella A.1 – Fasi stazionarie e fisse delle colonne cromatografiche

Uno schema a blocchi di un gascromatografo è riportato nella seguente figura A.1:

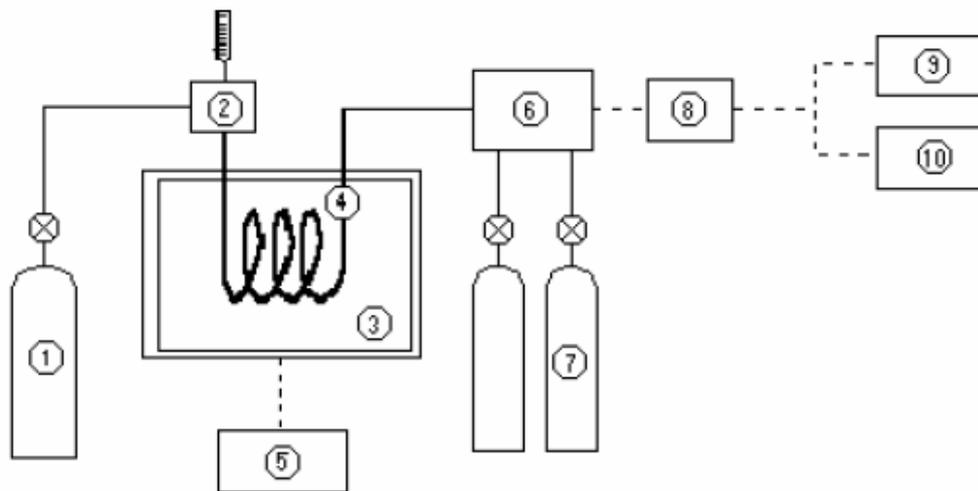


Figura A.1 – *Rappresentazione schematica di un gas cromatografo*

1. bombola gas carrier
2. blocco iniettore
3. camera colonne
4. colonna gascromatografica
5. sistema elettronico di controllo della temperatura della camera con “programmatore lineare della temperatura”
6. rivelatore
7. bombole gas puri a servizio del rivelatore (n. 2 bombole per il rivelatore FID)
8. elaborazione elettronica del segnale del rivelatore
9. registratore
10. integratore-calcolatore dedicato o PC interfacciato al gascromatografo, con software per GC

Apparecchiature ed aspetti strumentali

Le apparecchiature per la GC sono molto complesse, dotate di sistemi di controllo automatici dei parametri, programmabili e in grado di fornire prestazioni elevate. Pertanto è possibile descrivere solo schematicamente e in grandi linee un gascromatografo ed i suoi componenti essenziali, evidenziando i principi teorici su cui essi si basano.

- centraline di controllo fine dei gas: all'entrata dei gas nel laboratorio (le bombole, per motivi di sicurezza non possono stare all'interno di esso), ci deve essere una centralina di intercettazione e di regolazione fine delle pressioni, con manometri di controllo, sia del gas di trasporto che di quelli ausiliari al servizio del rivelatore.
- camera colonne: è una camera termostatica (forno ventilato) in grado di garantire temperature costanti di esercizio con tolleranze minime ($\Delta t = 0.1 \text{ C}^\circ$). Un sistema elettronico di controllo (programmatore lineare di temperature multirampa) consente di programmare non solo dei cicli di lavoro isotermi ma anche (Fig.A 2) cicli costituiti da più fasi isoterme a temperature diverse, con passaggi da una fase all'altra a velocità di riscaldamento ($\text{C}^\circ/\text{min}$) diverse (cioè una diversa pendenza delle rampe).

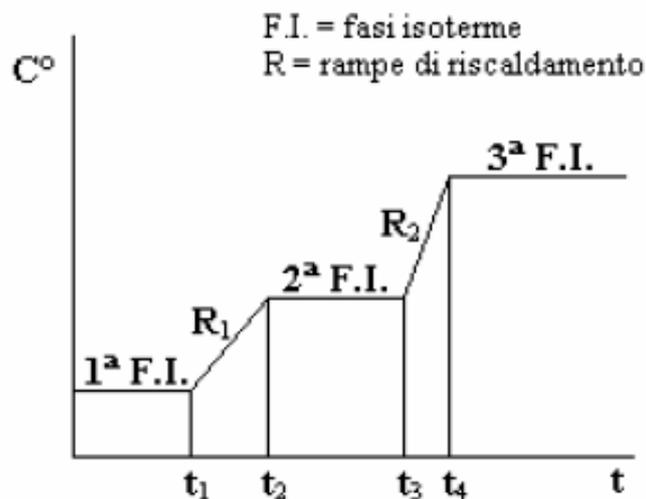


Figura A.2 – Esempio di ciclo programmato di riscaldamento della camera colonne

➤ colonne : possono essere di due tipi : impaccate (packed) e capillari. Esse sono oggi costruite in acciaio inox, vetro, silice fusa con rivestimento esterno di nylon (colonne capillari). All'interno possono presentare, per quanto riguarda le fasi stazionarie e limitatamente ai principali tipi oggi in commercio, condizioni di riempimento diverse. Tali forme di riempimento sono riportate in Fig.6.3 (sezione delle colonne).



Figura 6.3 –Sezione delle colonne con le diverse condizioni di riempimento

Nella Tabella A.2 si riportano alcune caratteristiche e le prestazioni dei principali tipi di colonne per gascromatografia.

Tipo di colonna	Φ interno	Lunghezza media	Numero medio di piatti teorici	Capacità colonna (per componente)
-Impaccata	3 - 5 mm	1 - 3 m	3000 - 20.000	ca. 20 μg
-Capillare WCOT	0,1 - 0,8 mm	10 - 100 m	100.000-150.000	0,5 - 12 μg
-Capillare PLOT e	0,5 mm	10 - 60 m	40.000-80.000	10 - 15 μg

Tabella A.2 - Caratteristiche e prestazioni delle colonne gascromatografiche

➤ iniettori: sono dei sistemi che consentono l'immissione dei campioni nelle colonne e la loro vaporizzazione. Essi prevedono quindi un sistema di riscaldamento elettrico termostatico del gas carrier che veicola in colonna i vapori dei componenti la miscela, a loro volta gasificati nel corpo dell'iniettore. I tipi di iniettori sono diversi a seconda dei campioni da iniettare (gassosi o liquidi) e del tipo di colonna (impaccata o capillare).

Per le colonne capillari occorre infatti precisare che:

- non è possibile introdurre quantità di campione come in quelle impaccate e quindi, pur introducendo le stesse quantità, occorre prevedere l'espulsione di un'aliquota misurata di esse, mandando in colonna solo una parte delle soluzioni iniettate
- si possono preparare soluzioni ultradiluite dei campioni, iniettando gli stessi volumi delle colonne impaccate; occorre però prevedere una separazione del grosso del solvente che, in questo caso, è presente nelle soluzioni in quantità elevate. La temperatura del sistema di iniezione deve essere più alta di quella della colonna, di almeno il 10%. Schematizzando al massimo, i principali sistemi di iniezione sono:

- ❖ iniettori per campioni gassosi (valvole campionatrici)
- ❖ iniettori per colonne impaccate
- ❖ iniettori per colonne capillari (split, splitless, split-splitless, on-column)

Le valvole campionatrici (a volume fisso) per campioni gassosi: sono valvole a più vie che prevedono un circuito per il campione gassoso da iniettare. Dopo aver estratto l'aria, il campione entra per pressione o per aspirazione e riempie un serpentino a capillare a volume fisso. Ruotando la valvola di un certo angolo, si mette in collegamento il circuito del gas carrier con quello del campione che viene così spinto in colonna.

Gli iniettori per colonne impaccate: il campione viene iniettato tramite microsiringhe il cui ago perfora un setto di chiusura in gomma al silicone ed entra direttamente all'interno della colonna impaccata, al di sopra del riempimento; il campione iniettato vaporizza e viene spinto in colonna dal gas vettore.

Gli iniettori per colonne capillari: nel tipo "splitter", le quantità di campione iniettate, uguali a quelle delle colonne impaccate, una volta vaporizzate, in parte entrano nella colonna capillare e in parte vanno in una camera-polmone laterale; attraverso una valvola di "split" regolabile, questi vapori vengono espulsi all'esterno. Naturalmente del rapporto di split scelto si deve tener conto nei calcoli da eseguire per risalire alle quantità di analita in esame. Nel tipo "splitless" si iniettano

gli stessi volumi di soluzione ma le soluzioni sono molto più diluite (analisi di tracce). Il solvente che naturalmente è presente in grandi quantità viene però condensato prima dell'ingresso nella colonna capillare.

Gli iniettori "split-splitless" permettono di applicare le due tecniche precedenti, a scelta, utilizzando lo stesso iniettore e variando solo il montaggio di un inserto di vetro. Esistono infine degli iniettori cosiddetti "on-column" in cui i campioni si iniettano direttamente all'interno della colonna, con microsiringhe aventi aghi di diametro tale da entrare in una colonna capillare (da 0.25 a 0.5 mm d.i.). Aghi del genere naturalmente, non possono forare i setti di gomma; gli iniettori sono perciò provvisti di una valvola comandata dall'esterno, che si apre al momento del passaggio dell'ago che entra così direttamente in colonna.

I rilevatori:

-rivelatori: sono sistemi differenziali che segnalano il passaggio di ogni componente di una miscela, in uscita dalla colonna, e si basano sulla variazione di un parametro elettrico o ottico che si verifica rispetto a quando nella stessa colonna circola solo il gas carrier. Tali variazioni si traducono in segnali elettrici proporzionali alle quantità dei componenti che attraversano il rivelatore. Essi possono dividersi in universali e selettivi a seconda che riescano a rivelare tutti i tipi di composti (o quasi tutti) o solo alcuni ben determinati. Si dividono poi in distruttivi e non distruttivi a seconda che il sistema di rivelazione distrugga il composto segnalato al suo passaggio o lo lasci intatto e quindi si può recuperare (Fig. A.3)

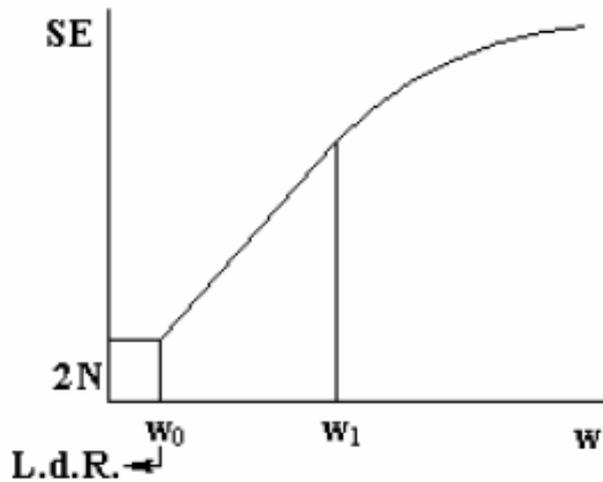


Figura A.3 – Grafico della funzione $SE = f(w)$. Vedere testo

Le prestazioni di un rivelatore possono essere valutate attraverso tre parametri:

- sensibilità
- intervallo di linearità
- limite di rivelabilità

La **sensibilità** di un rivelatore è definita dalla pendenza (coefficiente angolare) della retta che dà l'andamento del segnale elettrico (SE) in funzione delle quantità di sostanze che passano:

$$s = d SE / dw$$

Nella Fig.6.4 si riporta il grafico della funzione $SE = f(w)$.

L'intervallo di linearità è l'intervallo di quantità di un certo analita entro cui si hanno segnali elettrici perfettamente proporzionali alle quantità stesse. Può essere numericamente espresso dal rapporto (Fig 6.4) w_1 / w_0 .

Ad ogni segnale elettrico amplificato è associato sempre un "rumore di fondo" più o meno ampio. E' stato stabilito per convenzione, che il minimo segnale elettrico rivelabile è quello la cui intensità risulta almeno doppia rispetto al rumore di fondo (noise N).

Il limite di rivelabilità di un componente può essere definito come la minima quantità di quel componente che origina nel rivelatore un segnale elettrico di intensità almeno doppia rispetto al rumore di fondo (N) :

$$LdR = 2 N.$$

In corrispondenza (Fig. 6.4) di un segnale elettrico di intensità $2N$ si ha una quantità di analita w_0 che rappresenta quindi il limite di rivelabilità di quell'analita.

I rivelatori più comunemente impiegati in GC sono:

- rivelatore a termoconducibilità HWD (hot wire detector)
- rivelatore a ionizzazione di fiamma FID (flame ionisation detector)
- rivelatore a cattura di elettroni ECD (electron capture detector)

- Il rivelatore HWD: è un rivelatore universale non distruttivo. In esso vi sono due filamenti all'interno di due microcamere ricavate in un blocco metallico termostato all'interno della camera colonne. Attraverso esse fluiscono i gas a monte e a valle della colonna cromatografica (Fig A.4). I due filamenti di Pt, F1 e F2, costituiscono due rami di un ponte di Wheatstone che viene equilibrato agendo su una resistenza variabile ($I = 0$). I gas, fluendo attraverso le microcamere, asportano calore dai filamenti.

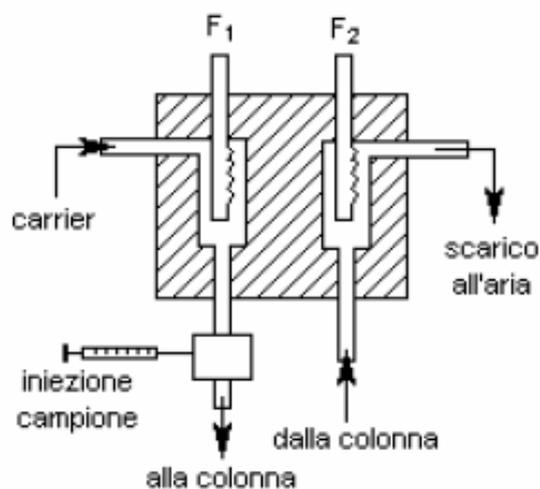


Figura A.4 –Rivelatore HWD

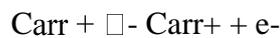
Quando in entrambe circola il gas carrier, la temperatura dei due filamenti è la stessa e attraverso il ponte circola un minimo di corrente (standing c.).

Quando invece esce dalla colonna un componente diverso dal carrier, cambia la conducibilità termica del gas che passa attraverso il secondo filamento, cambia la sua temperatura e quindi la sua resistenza elettrica. Il ponte si squilibra e circola una corrente che provoca il disegno di un picco da parte del registratore. Passato il componente, con il ritorno del solo carrier si torna alla situazione di equilibrio precedente.

L'HWD presenta un intervallo di linearità dell'ordine di 10^4 mentre i valori medi di L.d.R. non vanno oltre i 10^{-6} g/ml carrier (cioè da 1 ppm in su). Necessita di carrier ad elevata conducibilità termica. Questa caratteristica dei gas è legata ai loro pesi molecolari. Infatti a valori di PM bassi corrispondono valori più alti di conducibilità termica. Si usano pertanto, per questo rivelatore, H₂ e He come carriers.

Il rivelatore FID: è un rivelatore quasi universale e distruttivo. Si basa sulle capacità di ionizzazione delle sostanze uscenti dalla colonna da parte di una microfiamma alimentata da H₂ e aria purissima (bombola) come comburente. Tra il microbruciatore e un conduttore cilindrico posto al di sopra della fiamma è applicata una tensione di circa 300 V. Quando dalla colonna esce solo carrier e tracce di fase stazionaria circola tra i due elettrodi una corrente minima di fondo in quanto l'azoto (gas carrier) ha un potenziale di ionizzazione piuttosto alto per le capacità di ionizzazione della microfiamma. Poiché tutti i composti organici hanno valori di potenziale di ionizzazione < 11-12 eV, quando dalla colonna uscirà un qualunque componente organico, questo si ionizzerà e quindi circolerà una corrente proporzionale alla quantità di esso. Tutti i composti che hanno potenziali di ionizzazione > 12 eV non verranno rivelati (tutti i gas permanenti quali gas nobili, N₂, O₂, SO_x, NO_x, CO, CO₂, H₂O e composti organici come HCHO e HCOOH, non vengono ionizzati e quindi rivelati). Questo rivelatore ha un intervallo di linearità ampio (10⁷) e limiti di rivelabilità medi intorno a 10^{-9} g/ml di carrier.

Il rivelatore ECD: è un rivelatore selettivo e non distruttivo. Si basa sulla proprietà di isotopi radioattivi come il Ni63 di emettere particelle (elettroni veloci ad elevata energia). All'interno del rivelatore c'è una microcamera rivestita di un foglio di Ni63; attraverso essa passano i gas in uscita dalla colonna. La parete della microcamera è collegata al polo negativo di un alimentatore mentre in prossimità dell'uscita dei gas dalla microcamera c'è un anodo centrale. Tra i due elettrodi viene applicata una tensione variabile da 1 a 30 V. Quando passa il solo carrier (Carr) le sue molecole vengono ionizzate dando origine ad elettroni secondari lenti:



Mentre gli elettroni primari non vengono catturati dall'elettrodo, gli elettroni lenti vanno sull'anodo creando una corrente di fondo alta (standing c.). Se dalla colonna esce una sostanza dotata di buona affinità elettronica questa cattura gli elettroni lenti secondo:



Alcuni di questi ioni X⁻ inoltre possono legarsi a quelli positivi Carr⁺. Rispetto alle condizioni di passaggio del solo carrier si verifica quindi una diminuzione più o meno accentuata della corrente di fondo. Questo rivelatore è pertanto molto sensibile con sostanze elettroaffini come gli alogeno-derivati (pesticidi alogenati). Ha un intervallo di linearità non ampio (10³ - 10⁴) mentre il limite medio di rivelabilità per sostanze elettroaffini arriva anche a 10⁻¹² - 10⁻¹³ g/ml di carrier.

Vi sono infine altri rivelatori selettivi molto utili per il dosaggio di composti organici contenenti zolfo, azoto e fosforo (pesticidi come esteri fosforici). Essi sono:

- rivelatore SPSD (sulfur phosphorus selective detector): si basa sull'emissione in fiamma di idrogeno di radiazioni a particolari lunghezze d'onda; tali radiazioni vengono monocromate e misurate da un fotomoltiplicatore
- rivelatore NPSD (nitrogen phosphorus selective detector): si basa sulla formazione in fiamma di idrogeno di ioni negativi

contenenti N e P che si dirigono verso un elettrodo collettore positivo che registra una corrente.

Materiali utilizzati

Fase mobile: i gas carrier devono avere una elevata inerzia chimica sia nei confronti dei campioni che dei liquidi di ripartizione. I più usati sono:

- H₂ ottimo per rivelatore HWD; crea però problemi di sicurezza
- He si usa per l'HWD; raramente per il FID dove si preferisce il più economico azoto
- N₂ è economico e di impiego più generale
- Ar si può usare al posto dell'azoto, con rivelatori ECD

I gas a minor PM (H₂, He) hanno una maggiore conducibilità termica e quindi si usano per l'HWD. I gas a maggior PM presentano d'altra parte il vantaggio di una minore diffusione longitudinale nelle colonne.

Fasi stazionarie solide attive (per GSC): si basano su fenomeni di adsorbimento e/o esclusione. Questo tipo di GC viene utilizzata soprattutto per l'analisi di miscele di gas permanenti. Le fasi solide attive più usate sono: gel di silice, allumina, carbone attivo, microparticelle di carbone poroso o zeoliti (setacci molecolari impiegati per esclusione)

Solidi inerti da usare come supporti meccanici per liquidi di ripartizione (per GLC): sono sostanze granulari porose dotate di ottima resistenza meccanica e termica e buona inerzia chimica. Sono:

- kieselguhr o Chromosorb
- polvere di teflon
- microsferi di vetro

Il materiale più usato è il Chromosorb (diverse varietà e diverse granulometrie) costituito da farina di diatomee; esso possiede molti gruppi OH e quindi ha una discreta attività adsorbente. Questa può essere

fortemente ridotta mediante lavaggi con acidi o mediante inertizzazione con silani.

Liquidi di ripartizione (per GLC): sono liquidi molto viscosi o grassi solidi a temperatura ambiente, dotati delle seguenti caratteristiche:

- basse tensioni di vapore alle temperature di lavoro, per impedire che volatilizzino abbandonando la colonna
- bassa viscosità alle temperature di lavoro
- inerzia chimica, stabilità termica, stabilità chimica elevate

Queste sostanze sono chimicamente costituite dalle seguenti classi di composti:

- idrocarburi ad alto peso molecolare
- esteri ad alto punto di ebollizione e poliesteri
- polieteri e poliglicoli
- siliconi

Ciò che li contraddistingue è la diversa polarità. La solubilità in essi dei diversi componenti le miscele sarà naturalmente diversa e ciò li rende selettivi. Per quanto riguarda i criteri di scelta dei liquidi di ripartizione, questi sono dettati dall'esperienza e dalle indicazioni dei fornitori di questi prodotti.

Per una scelta di massima, si possono seguire i criteri generali riportati nella seguente tabella (tab. A.3):

Tipo miscela da separare	Polarità consigliata per il liquido di ripartizione	Note
1. Miscele di composti con punti di ebollizione diversi ma polarità confrontabili	Liquidi di ripartizione apolari o a bassa polarità	Le sostanze usciranno dalla colonna in ordine di PM crescente
2. Miscele di composti poco polari	Liquidi di ripartizione ad alta polarità	Usciranno prima i composti completamente apolari e poi quelli con leggera polarità
3. Miscele di composti aventi polarità molto diverse ma con punti di ebollizione vicini tra loro	Liquidi di ripartizione polari o apolari (a scelta)	Con i primi (liquidi polari) usciranno dalla colonna prima le sostanze apolari; con i secondi, usciranno per primi i composti più polari

Parametri

Il tracciato che esce dal registratore in una gascromatografia cioè il segnale elettrico in funzione del tempo [SE = f(t)], si presenta come un diagramma a picchi che prende il nome di gascromatogramma (Fig A.5).

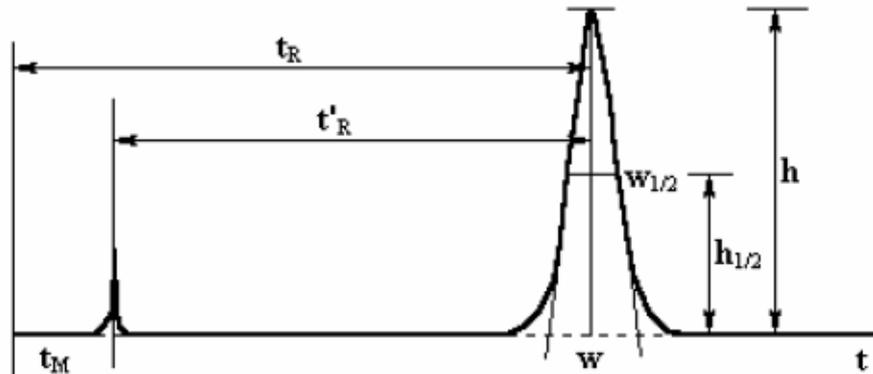


Figura 6.6 – Cromatogramma

I parametri caratteristici di un picco sono:

- w = ampiezza del picco
- $w_{1/2}$ = ampiezza a mezz'altezza
- h = altezza del picco
- t_R = tempo di ritenzione di un certo componente cioè il tempo intercorso tra l'introduzione del campione in colonna e la sua uscita (ascissa del punto di massimo del picco)
- t_M = tempo morto cioè il normale tempo necessario per l'uscita dalla colonna di una sostanza non trattenuta dalla fase stazionaria (di solito il picco di un solvente non trattenuto o il picco dell'aria, nel caso di miscele di liquidi).

Definiti questi parametri fondamentali, si possono riassumere in una Tabella (Tab. A.4) altri parametri ad essi collegati, importanti per un gascromatogramma:

Simbolo	Parametro	Relazioni matematiche	Significato del parametro
t'_R	tempo di ritenzione corretto	$t'_R = t_R - t_M$	tempo di ritenzione effettivo di un certo componente in colonna
Q_c	flusso del carrier		rappresenta la portata del gas carrier attraverso la colonna (ml/min)
V_R	volume di ritenzione	$V_R = t_R Q_c$	volume di carrier necessario per il trasporto di un certo componente
V_M	volume morto		volume di gas carrier che attraversa la colonna nel tempo morto
V'_R	volume di ritenzione corretto	$V'_R = V_R - V_M$	volume effettivo di carrier necessario per il trasporto di un certo componente
V_{netto}	volume di ritenzione netto	$V_{netto} = V'_R j$	volume effettivo di carrier corretto con un fattore che tiene conto delle compressibilità dei gas in colonna
j	fattore di compressibilità		è un fattore complesso che tiene conto delle perdite di carico che si hanno in colonna; è legato alle pressioni di entrata e di uscita del carrier nella colonna
k'	fattore di capacità	$k' = n_F / n_M$ $k' = \frac{t_R - t_M}{t_M}$	esprime la capacità da parte di una certa colonna a trattenere un dato componente nella sua fase stazionaria. n_F = numero di moli di un componente nella fase fissa n_M = numero di moli del componente nella fase mobile

Tabella A.4 – Parametri fondamentali nelle analisi cromatografiche

Poichè la K_d (costante di distribuzione cioè la costante di adsorbimento o di ripartizione) è data per ogni componente da:

$$K_d = \frac{C_F}{C_M}$$

C_F = concentrazione del componente nella fase stazionaria

C_M = concentrazione del componente nella fase mobile

essendo $C_F = n_F / V_F$ e $C_M = n_M / V_M$ ne consegue che:

$$K_d = k' \cdot \frac{V_M}{V_F}$$

- aumentando la temperatura, aumenta la tensione di vapore di una sostanza e quindi il numero di moli nM nella fase mobile. Diminuisce pertanto il valore k' e di conseguenza, di Kd
- k' dipende dalle polarità della fase stazionaria e dei componenti. Fasi stazionarie polari aumentano i valori dei fattori di capacità di componenti polari e, di conseguenza i valori di Kd per questi componenti. Aumentano pertanto i tempi di ritenzione degli stessi componenti in colonna.

Prestazioni in GC

Le prestazioni di una colonna cromatografica possono essere valutate in base a determinati parametri, tra cui i principali sono:

- selettività
- efficienza
- risoluzione

La selettività: esprime le attitudini di una certa colonna a dare picchi dei componenti, ben separati. Si può esprimere mediante i fattori di separazione; per esempio per due componenti generici A e B in base alle precedenti relazioni matematiche esistenti tra le varie grandezze si può ricavare:

$$\alpha = \frac{t'_{R(A)}}{t'_{R(B)}} = \frac{k'_A}{k'_B} = \frac{K_A}{K_B}$$

L'efficienza: è in sintesi la capacità delle bande relative ai diversi componenti, di migrare compatte lungo la colonna. Sono state sviluppate delle teorie matematiche allo scopo di quantificare l'efficienza di una colonna nei confronti di un certo componente della miscela. Sono state sfruttate a questo scopo, le analogie esistenti tra le colonne cromatografiche e le colonne di rettifica a piatti. In entrambi i tipi di colonne infatti, in ogni loro sezione (reale nelle colonne di rettifica e virtuali nelle colonne cromatografiche) esiste un equilibrio liquido-vapore tra le moli di un certo componente presente nella fase liquida e le moli dello stesso, in fase vapore. Sviluppando questa teoria, si è giunti a

valutare anche per le colonne cromatografiche la loro efficienza con il numero dei piatti (in questo caso solo teorici) paragonandola con quella che dovrebbe avere una colonna di rettifica reale per separare un certo componente. E' stato trovato che per un certo componente e per una data colonna il numero N di piatti teorici è dato da:

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t'_R}{w} \right)^2$$

da qui si ricava un'altra grandezza H definita come altezza equivalente a un piatto teorico:

$$H = L / N$$

dove L è la lunghezza della colonna in mm.

L' equazione di Van Deemter collega la grandezza H al flusso Qc del gas di trasporto:

$$H = A + B / Q_c + C Q_c$$

questa è l'equazione di un'iperbole non equilatera (Fig.A.6).

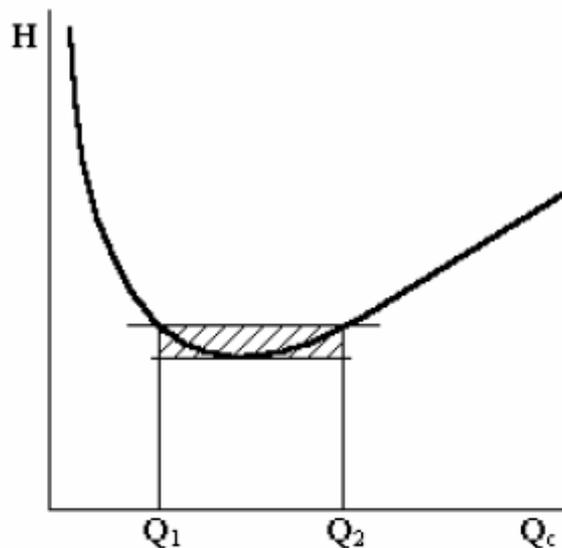


Fig. 7

Figura A.6- iperbole ottenuta dall'equazione di Van Deemter

Dal grafico si nota che per minimizzare l'altezza H di un piatto teorico occorre utilizzare dei valori di flusso ottimali compresi tra i valori Q1 e Q2 .

I coefficienti A, B, C sono caratteristici di una certa colonna e sono responsabili dell'allargamento delle bande e quindi dell'allargamento dei picchi:

- A = coefficiente di diffusione micro vorticoso. Questo coefficiente è funzione dei diametri medi delle particelle del riempimento. Tende a zero nelle colonne capillari in cui il regime dei flussi non è vorticoso
- B = coefficiente di diffusione molecolare.

E' funzione dei coefficienti di diffusione dei gas. Si minimizza usando: temperature basse, alte pressioni, gas ad alto peso molecolare

C = coefficiente di inerzia al passaggio delle molecole dalla fase liquida a quella gassosa. Dipende dallo spessore della fase stazionaria (liquida) e dalla sua viscosità. Si minimizza ad alta temperatura.

Si è trovato inoltre, anche per quanto riguarda la temperatura, un'equazione analoga alla Van Deemter:

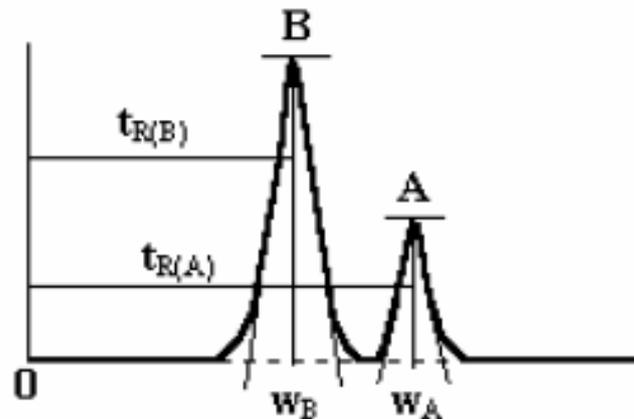
$$H = A + B / T + C T$$

esiste cioè anche una temperatura T ottimale che minimizza il valore di H migliorando l'efficienza di una data colonna.

La risoluzione: dati due picchi di un cromatogramma, relativi a due componenti A e B, si definisce risoluzione R il rapporto:

$$R = \frac{t_{R(A)} - t_{R(B)}}{\frac{W_A}{2} + \frac{W_B}{2}}$$

Come si vede in Fig. A.7 se $R > 1$ si può dire che i due picchi sono



risolti.

Figura A.7 – Risoluzione di due picchi di un cromatogramma in relazione al rapporto di risoluzione R

Cenni sulle tecniche operative

Prima di eseguire un'analisi quali-quantitativa di una miscela, se non si è in possesso di nessuna informazione circa le condizioni operative, è necessario eseguire tutta una serie di cromatogrammi di prova al fine di individuare le migliori.

Le operazioni da compiere sono:

- scelta della colonna cromatografica: la scelta viene fatta in base alla natura chimica della miscela da separare; in funzione di questa si decide la polarità della fase stazionaria più idonea
- scelta della temperatura della colonna: se si vuole operare in condizioni isoterme per tutta la durata della cromatografia, si sceglie una temperatura intermedia tra i punti di ebollizione dei componenti della miscela. Se invece la miscela da analizzare è composta da sostanze aventi punti di ebollizione molto diversi tra loro, si opta per un ciclo programmato di temperature; si impiega prima una fase isoterma a temperatura bassa e costante finché non escono dalla colonna i componenti più volatili ben separati quindi si fa salire la temperatura raggiungendo una seconda, e se occorre, una terza fase isoterma. Si possono anche eseguire più cromatogrammi di prova, mantenendo il flusso costante e cambiando la temperatura

- scelta del flusso ottimale del carrier: si esegue una serie di cromatogrammi di prova mantenendo la temperatura costante e variando il flusso del carrier
- scelta del volume di campione da iniettare: si esegue una serie di cromatogrammi di prova iniettando volumi diversi di campione (in genere da 1 a 4) e regolandosi sulle diluizioni eventuali da fare. In base al segnale ottenuto, si può agire poi anche sull'attenuazione in modo di ridurlo o amplificarlo
- scelta delle temperature dell'iniettore e del rivelatore: si scelgono delle temperature in genere più alte di circa 50 C° rispetto a quella della colonna. Quella dell'iniettore deve essere comunque superiore a 150 ° per evitare condensazioni eventuali e quindi contaminazioni
-

Pretrattamenti dei campioni

Prima di iniettare un campione in colonna, occorre spesso sottoporlo ad alcuni pretrattamenti. I più comuni di essi sono:

- separazione preventiva del campione (se si dispone di quantità adeguate) allo scopo di suddividerlo in frazioni tra loro più omogenee per quanto riguarda le polarità e quindi i punti di ebollizione e le solubilità
- eventuale preconcentrazione nel caso che i composti da determinare siano presenti a livello di tracce
- disidratazione del campione gassoso o liquido nel caso che le fasi stazionarie o il rivelatore usato siano sensibili all'umidità
- derivatizzazione delle sostanze: nel caso che i campioni contengano composti aventi punti di ebollizione molto alti, per evitare l'uso di temperature operative troppo alte che potrebbero provocare decomposizione degli stessi e surriscaldamenti delle colonne, si possono far reagire i campioni con reattivi che portano alla formazione di composti più volatili. Così per esempio, si possono preparare esteri metilici degli acidi grassi, che risultano più volatili, partendo dagli oli vegetali alimentari (esteri della glicerina ad alto punto di ebollizione). Composti polari aventi molti gruppi funzionali con idrogeni attivi (COOH, -OH, -NH₂) si possono far reagire con TMCS (trimetil

clorosilano) che, eliminando HCl, ne riduce la polarità modificandone le proprietà fisiche.

Tecniche cromatografiche particolari

Sono tecniche molto utili per l'analisi di composti volatili presenti in tracce all'interno di una matrice solida o liquida (solventi organici nelle acque, oli essenziali in prodotti vegetali, composti organici volatili presenti in fanghi o polveri ecc). Si possono adottare tecniche speciali quali:

- analisi gascromatografica dello spazio di testa (HSGC)
- arricchimento per preconcentrazione di adsorbimento

Nella prima tecnica, il campione viene messo in un contenitore sigillato, semipieno, chiuso con un setto di gomma perforabile. Si termostata il contenitore ad una certa temperatura e con una siringa, perforando il setto, si preleva il vapore che si trova in equilibrio con il liquido nello "spazio di testa" del contenitore. Si inietta così, non la matrice ma i componenti volatili "arricchiti" presenti nell'atmosfera in equilibrio con la matrice stessa.

I componenti volatili sono naturalmente presenti nel vapore con pressioni parziali proporzionali alle loro concentrazioni.

La seconda tecnica, utile per l'analisi di tracce di inquinanti organici presenti nell'aria, consiste in un loro arricchimento ottenuto aspirandone un volume più o meno grande e facendola passare attraverso un contenitore (fiala) in cui c'è un solido dotato di proprietà adsorbenti (allumina, gel di silice, carbone attivo). In tal modo tutto l'agente inquinante presente a livello di tracce in grossi volumi di aria viene a concentrarsi su pochi grammi di adsorbente. Facendo passare attraverso quest'ultimo un solvente organico polare si ha un desorbimento dell'inquinante.

Questa soluzione può essere iniettata tal quale in colonna oppure si può adottare la tecnica dello spazio di testa.

Analisi qualitativa in GC

I metodi di analisi qualitativa più comunemente impiegati in GC sono basati su:

tempi di ritenzione non corretti o corretti: a tempi di ritenzione uguali dovrebbero corrispondere sostanze uguali soprattutto se si fa un confronto di essi con quelli ottenuti con standard cromatografati nelle stesse condizioni operative. Le conclusioni non sono però del tutto affidabili.

Diagrammi di ritenzione per serie omologhe: si è trovato che in una serie omologa di composti organici (es. alcani e alcheni lineari ecc) i valori dei logaritmi dei tempi di ritenzione sono proporzionali al numero di atomi di carbonio (o al PM) del composto appartenente a quella serie. Costruendo quindi un grafico $\log tR = f(n C)$ con 2-3 composti appartenenti ad una serie omologa si può poi identificare un composto incognito, in base al suo tR , a condizioni però che appartenga sicuramente a quella stessa serie omologa.

Indici di ritenzione di Kovats: ad ogni composto organico può essere associato un numero detto indice di ritenzione. L'attribuzione di questo numero si collega a quelli attribuiti convenzionalmente ad alcani lineari in base al loro numero di atomi di carbonio (per es. al n-pentano si attribuisce l'indice $I = 500$ cioè 5×100 ; al n-eptano l'indice $I=700$ e così via). Il calcolo dell'indice di ritenzione di un composto generico X, utile per la sua identificazione, si effettua iniettando prima nella colonna, due alcani a catena lineare (usati come confronti); siano essi N ($C_n H_{2n+2}$) e M ($C_m H_{2m+2}$) con $m > n$. Essi devono essere scelti in modo tale che escano dalla colonna rispettivamente prima e dopo del composto da identificare X. Dopo aver registrato il cromatogramma, si ricavano i tempi di ritenzione dei due alcani di confronto e del composto X.

L'indice di ritenzione di X si calcolerà applicando la formula:

$$I_x = 100 \cdot (m - n) \cdot \frac{\log t_{R(X)} - \log t_{R(N)}}{\log t_{R(M)} - \log t_{R(N)}} + 100 \cdot n$$

L'identificazione di X si fa quindi confrontando il valore calcolato dell'indice con quelli riportati in letteratura

Metodo dell'aggiunta di un componente puro alla miscela da analizzare: quando si hanno indizi della presenza di un certo composto in una miscela, dopo averne registrato il cromatogramma, si può confermare la previsione aggiungendo alla miscela da analizzare una certa quantità del composto stesso, allo stato puro. Se il precedente picco del composto ipotizzato si amplia in seguito all'aggiunta fatta, si conclude che si trattava proprio di quel composto. Se, viceversa, compare un nuovo picco significa che l'ipotesi fatta era errata.

Analisi quantitativa in GC

L'analisi quantitativa dei componenti di una miscela in GC, si basa sulla misura dell'area (o dell'altezza) dei picchi del cromatogramma. Nelle moderne apparecchiature questa misura viene eseguita automaticamente da un integratore elettronico o da un computer corredato di un software per la GC. Il computer in pratica, al passaggio di una sostanza attraverso il rivelatore, fa la somma dei segnali in uscita campionandoli a intervalli di tempo dell'ordine dei ms. Tale somma è poi espressa da un numero proporzionale all'area del picco.

Se il rivelatore mostra la stessa sensibilità di risposta nei confronti di tutti i composti presenti nella miscela, si avrà una perfetta proporzionalità tra aree misurate e concentrazioni.

In caso contrario, le aree dei picchi, dovranno essere corrette prima di poterle utilizzare nei calcoli. Esistono diversi metodi per l'analisi quantitativa in GC; a titolo di esempio se ne riportano due, tra i più usati.

Metodo della normalizzazione interna

Dopo aver registrato il cromatogramma della miscela incognita da analizzare, si procede così:

si prepara una soluzione contenente tutti i composti presenti nella miscela incognita ma a concentrazioni note, si effettua la GC di questa miscela e si registra il cromatogramma, si sceglie uno dei picchi come picco di

riferimento assumendo cioè la sua area come perfettamente proporzionale alla concentrazione (quindi con un fattore di correzione dell'area $fR = 1$); per questo picco di riferimento si calcola il valore del rapporto:

$$AR / CR = k$$

dove AR = area misurata del picco di riferimento

CR = concentrazione (o percentuale) del composto di riferimento, nella miscela standard

si calcolano, utilizzando i dati noti delle concentrazioni e delle aree dei picchi della miscela standard, i fattori di correzione per i picchi relativi a tutti gli altri composti presenti nella miscela :

$$f_i = k C_i / A_i$$

si correggono poi tutte le aree del cromatogramma della miscela incognita moltiplicando ciascuna di esse per i rispettivi fattori di correzione.

Si calcolano infine le percentuali di ciascun componente nella miscela incognita analizzata, rapportando ciascuna area corretta (A'_i) alla somma di tutte le aree corrette :

$$\% \text{ (o } C_i) \text{ del componente } i\text{-esimo} = \frac{A'_i}{\sum A'_i} \cdot 100$$

Metodo dello standard interno (STI)

Questo metodo prevede la preparazione di una serie di soluzioni standard contenenti due composti:

- composto (X) di cui si desidera poi calcolare la quantità presente in una miscela incognita da analizzare
- composto non contenuto nella miscela da analizzare ma che viene aggiunto ad essa (il cosiddetto “standard interno” STI)

La sostanza scelta come standard interno (STI) deve possedere alcune caratteristiche essenziali:

non deve essere contenuta nella miscela da analizzare, deve dare un picco ben separato dagli altri della miscela e facilmente riconoscibile, deve

essere inerte chimicamente rispetto ai componenti della miscela e deve avere un tempo di ritenzione prossimo a quello della sostanza da determinare

Le soluzioni standard vanno preparate pesando esattamente i due componenti in modo da ottenere dei rapporti in peso determinati (0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5 ecc).

La procedura usata è la seguente:

Si registrano i cromatogrammi di tutte le miscele standard, si misurano le aree dei picchi e si calcolano i valori dei rapporti $A_x / ASTI$

Con i valori sperimentali così ottenuti si calcola l'equazione della retta di regressione

$$A_x / ASTI = f(m_x / m_{STI})$$

dove m_x e m_{STI} sono i pesi dei due componenti nelle diverse soluzioni standard.

Si aggiunge una quantità esattamente pesata di standard interno (PSTI) ad un volume noto V_x della miscela incognita.

Si registra il cromatogramma di questa miscela, si misurano le aree del componente X e dello STI, si calcola il rapporto $A_x / ASTI$ tra esse, quindi si risale, utilizzando la retta di regressione, al valore del rapporto m_x / m_{STI} infine si calcola la quantità cercata del composto X nella miscela incognita:

P la concentrazione del composto X nel campione analizzato sarà dato da $C_x = P_x / V_x$

Applicazione della GC all'analisi ambientale

La GC è una tecnica che ha molte applicazioni nell'analisi ambientale. Si ricordano:

- determinazione di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nell'aria
- determinazione delle PCDD (policlorodibenzodiossine) e dei PCDF (policlorodibenzofurani) nelle emissioni industriali o da inceneritori
- determinazione di idrocarburi aromatici (benzene) nell'aria

- determinazione di composti organici volatili nell'aria (tecnica della preconcentrazione per adsorbimento e successivo desorbimento termico o con solventi)
- determinazione di pesticidi nel suolo e nei rifiuti solidi urbani e agricoli
- determinazione di sostanze tossiche nei rifiuti speciali
- determinazione di solventi organici in tracce presenti nelle acque di falda (tecnica dello spazio di testa)
- determinazione di diserbanti in tracce presenti nelle acque di falda

BIBLIOGRAFIA

- AA.VV. (2003) Tecnologie di bonifica dei siti inquinati. A cura di S.Tunesi e Q. Napoleoni. I libri di Ambiente e Sicurezza, Il Sole 24 Ore
- AA.VV., 1992 – Indagini fisico-chimiche e biologiche sulle acque del mare prospiciente la Centrale Termoelettrica di Brindisi sud (Cerano): 150 pp.
- AA.VV., 1998 – Monitoraggio dell'area costiera prospiciente la Centrale Enel Brindisi Sud. Relazione finale: 120 pp.
- AA.VV., 2006. Atlante della Laguna – Venezia tra terra e mare, ed Marsilio S.E. Apitz, a. Barbanti, M.Bocci, A.Carlin; L.Montobbio, A.G.Bernstein, 2007 The sediments of the Venice Lagoon (Italy) Evaluated in a screening risk assessment approach: Part I – Application of International Sediment Quality Guidelines. Integrated Environmental Assessment and Management.
- ACGIH “Threshold limit values and biological exposure indices” American Conference of Governmental Industrial
- Adachi A., Ikeda C., Takagi S., Fukao N., Yoshie E., Okano T., - Efficiency of rice bran for removal of organochlorine compounds and benzene from industrial wastewater – J. Agric. Food Chem. 49, 1309-1314, 2001
- Adamson A.W., Physical Chemistry of Surfaces, Wiley, New York, 1990
- Adriano D.C., Bollag J.M., Frankenberger W.T., Sims R.C. (1999) Bioremediation of contaminated soils. Agronomy, 37
- Afkhami A., Madrakian T., Karimi Z. – The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions – Journal of Hazardous Materials 144, 427-431, 2007b
- Afkhami A., Madrakian T., Karimi Z., Amini A. – Effect of treatment of carbon cloth with sodium hydroxide solution on its adsorption capacity for the adsorption of some cations Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 304, 36-40, 2007a
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) – ToxProfiles – 2004 - <http://www.atsdr.cdc.gov/>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR),. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). U.S. Department of Health & Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR),. Toxicological Profile for Polychlorinated biphenyls (PCB). U.S. Department of Health & Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1997b
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Benzene (Draft). U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1997a
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Trichloroethylene (TCE). U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1997c
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Tetrachloroethylene (PCE). U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1997d
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. Atlanta: US Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1989
- Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (ANPA) – Selezione delle sostanze prioritarie per i corpi idrici – (versione on-line dal sito <http://www.sinanet.anpa.it>), 2001
- Agenzia Regionale per l'Ambiente (ARTA) - Rapporto sullo stato dell'ambiente 2000 Volume I, 2001

- Aglietto I., Di Molfetta A., Sethi R. -Barriere reattive permeabili. Scheda Tecnica.- Siti Contaminati, 1 Gennaio-Febbraio, Ranieri Editore. 2001
- Akolekar D.B., Bhargava S.K. – Influence of thermal, Hydrothermal, and Acid-Base treatments on Structural Stability and Surface properties of Macro-, Meso-, and Microporous Carbons – Journal of Colloid and Interface Science 216, 309-319, 1999
- Alexander M. (1994) Biodegradation and bioremediation. Academic Press, New York Baciocchi R. Boni M.R., D'Aprile L. (2003) Ossidazione chimica in situ. Atti del 57° Corso di aggiornamento in Ingegneria Sanitaria-Ambientale, Milano
- Ambiente Italia - Rapporto di analisi ambientale iniziale di distretto. Progetto SENOMI. Settembre 2005 - Milano Metropoli
- American Water Works Association – Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20th edition 1998
- American Water Works Association – Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20th edition 1998
- American Water Works Association – Water quality and treatment – Mc Graw Hill 1999
- American Water Works Association – Water quality and treatment – Mc Graw Hill 1999
- American Water Works Association (AWWA) -Standard for granular activated carbon: standard no. B604-74 (first edition). J. Am. Wat. Wks Ass., vol. 66, pp. 672-681, 1974
- American Water Works Association (AWWA) -Standard for granular activated carbon:standard no. B604-74 (first edition). J. Am. Wat. Wks Ass., vol. 66, pp. 672-681, 1974
- An Y.J. and Carraway E.R. – PAH degradation by UV/H₂O₂ in perfluorated surfactant solutions – Water Research 36, 309-314, 2002
- and other commercial activated carbons commonly used for water treatment, Journal of Porous Materials, , 17, 535-543
- Ania C.O., Parra J.B., Pis J.J. – Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds – Fuel Processing Technology 79 (2002), 265-271
- Argese E., Bettiol C., Cedolin A., Bertini S., Delaney E., 2003. Speciation of heavy metals in sediments of the lagoon of Venice collected in the industrial area. Annali di chimica
- Argese E., Bettiol C., Gobbo L., Zonta R. V., 2000. Speciazione geochimica dei metalli pesanti nei sedimenti della laguna di Venezia. La ricerca scientifica per Venezia – Il sistema lagunare veneziano, vol II, tomo I
- Argese E., Ramieri E., Bettiol C., Pavoni B., Chiozzotto E., Sfriso A., 1997. Pollutant exchange at the water/sediment interface in the Venice canals. Water, Air and Soil Pollution
- ASSn6 Friuli Occidentale – Acque di falda, indagine sulla situazione del pordenonese – Booksei 1999
- Azienda Regionale Protezione Ambientale Campania (ARPAC) - Rete di monitoraggio qualità acque sotterranee – II campagna Napoli Nord e Est- 2005
- Azienda Regionale Protezione Ambientale Friuli Venezia Giulia (ARPA FVG)– Rapporto sullo stato dell'ambiente- Aggiornamento 2005- - a cura di G. Meschini (www.arpa.fvg.it)
- Balsotti R., Canavese P.- Comune di Asti. Rete di monitoraggio Comunale delle Acque sotterranee finalizzata alla caratterizzazione della contaminazione da solventi clorurati nell'area vasta relativa al sito contaminato IAO-ARVIN – ARPA Piemonte 2004
- Banat F.A. and Simandl J. – Removal of benzene traces from contaminated water by vacuum membrane distillation – Chem. Eng. Science 51 (8), 1257-1265, 1996
- Bandosz T.J., Jagiello J., Schwartz J.A.; A Comparison of methods to asses surface acidic groups on activated carbon- Analytical Chemistry, (1992), 64, 891-895
- Bansode R.R., Losso J.N., Marshall W.E., Rao R.M., Portier R.J., - Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons – Bioresource Technology 90, 175-184, 2003
- Bear J. – Dynamics of fluids in porous media – Dover Publications , New York 1972

- Bembnowska A., Pelech R., Milchert E. – Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbon – *Journal of Colloid and Interface science* 265, 276-282, 2003
- Benjamin M.M. – *Water chemistry* – Mc Graw Hill, New York 2002
- Benker E., Davis G.B., Barry D.A. – Estimating the retardation coefficient of trichloroethene for a sand aquifer low in sediment organic carbon – a comparison of methods – *Journal of Contaminant Hydrology* 30, 157-178, 1998
- Bianchi F., Comba P. - Indagini Epidemiologiche nei siti inquinati: base scientifiche, procedure metodologiche e gestionali, prospettive di equità. Rapporto ISTISAN 06/19 - Istituto Superiore di Sanità (ISS) 2006
- BJORSETH A., 1979 – Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments and mussels from Saudafjord, W. Norway, by glass capillary gas chromatography. *The Science of Environment*, 13 (1): 71-86.
- Boehm H.P., - Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment - *Carbon*, (2002),40, 145-149
- Boni M.R. (2007) Fenomeni di inquinamento degli ambienti naturali. Principi e metodi di studio. Carocci Editore
- Brennan J.K., Bandosz T.J., Kendall T.T., Gubbins K.F. – Water in porous carbons: review – *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects* 187, 539-568, 2001
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. – Adsorption of gases in multimolecular layers – *Journal of American Chemical Society* 60, 309, 1940
- C.O. Ania, B. Cabal, J.B. Parra, A. Arenillas, B. Arias, J.J. Pis 2011 Naphthalene adsorption on activated carbons using solvents of different polarity *Adsorption* (2011) 17:937–947
- C.O. Ania, B. Cabal, C. Pevida, A. Arenillas, J.B. Parra, F. Rubiera, J.J. Pis 2007 Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons *Water Research* 41 333 – 340.
- Cadmium in Antarctic Seawater: Comparison with areas Subject to Different anthropic Influence. *Microchemical Journal*
- Canizares P., Carmona M., Baraza O., Delgado A., Rodrigo M.A. – Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400 – *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 131, 1-3 (2006), 243-248
- Chang C.F., Chang C.Y., Chen K.H., Tsai W.T., Shie J.L., Chen Y.H. – Adsorption of
- Chen G., Hoag G.E., Chedda P., Nadim F., Woody B.A., Dobbs G.M. - The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent - *Journal of Hazardous Materials* B87, 171-186, 2001
- Chen W., Parette R., Zou J., Cannon F.S., Dempsey B.A. – Arsenic removal by iron-modified activated carbon – *Water Research* 41, 1851-1858, 2007
- Chiang HL, Chiang PC, Huang CP,. The adsorption of benzene and methylethylketone onto activated carbon: thermodynamic aspects. *Chemosphere*. ;46(1):143-52. 2002
- Chiang Y.C., Chiang P.C., Huang C.P. – Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon – *Carbon* 39, 523-534, 2001
- Chiou C.T., Peters L.J., Freed V.H. – A physical concept of soil-water equilibria for non-ionic organic compounds – *Science* 206, 831-832, 1979
- Couffin N., Cabassud C., Lahoussine-Turcaud V. – A new process to remove halogenated VOCs for drinking water production: vacuum membrane distillation – *Desalination* 117, 233-245, 1998
- 45- Coughlin R., Ezra F.S. – Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutant – *Environmental Science Technologies* 2, 291-297, 1968
- Crittenden J.C., Luft P., Hand D.W., Oravitz J., Loper S.W., Arl M. – Prediction of multicomponent adsorption equilibria using ideal adsorbed solution theory– *Environment Science and technology* 19 (11), 1037-1043, 1985

- Dabrowski A. – Adsorption, from theory to practice - Advances in Colloid and Interface Science 93 (2001).135_224
- Daifullah A.H., Mohamed M.M. – Degradation of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene (BTEX) in aqueous solutions using UV/H₂O₂ system – Journ. Of Chem. Technol. And Biotechnol. 79, 468-474, 2004
- De Silva F. – Activated Carbon Filtration – Water Quality Products Magazine, Jan. 2000
- DE SIMONE R., MASSIMINO U., 1986 - Idrocarburi policiclici aromatici ed organo - clorurati nei sedimenti superficiali della piattaforma pugliese. In: Viel M.,
- Doherty M.E. – A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United states: Part 1 – Historical background; Carbon tetrachloride and tetrachloroethylene – Journal of Environmental Forensics 1, 69-81, 2000 (a)
- Doherty M.E. – A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United states: Part 2 – trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane – Journal of Environmental Forensics 1, 83-93, 2000 (b)
- Dubin, M.M. and Astakhov, Y.A. – Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over a wide range of temperature and pressure - Adv. Chem. Ser., 102, pp. 69-85, 1971.
- Ebie K., Li F., Azuma Y., Yuasa A., Hagishita T. – Pore distribution effect of activated carbon in adsorbine organic micropollutants from natural water - Water Research 35 (1), 167-179, 2001
- ECB (European Chemicals Bureau)– IUCLID Dataset Trichloroethylene –, European Commission 2000. (a)
- ECB (European Chemicals Bureau),– IUCLID Dataset Tetrachloroethylene – European Commission 2000. (b)
- Ecology Fact Sheet – Treatment specific guidance – Carbon Adsorption – 96,415, 2002
- ECSA (European Chlorinated Solvent Association) - (<http://www.eurochlor.org>) - 2007
- EPA (2001) 542-R-01-004, Treatment technologies for site cleanup: annual status report (10th edition) Eweis J.B., Ergas S.J., Chang D.P.Y., Schoroeder E.D. (1998) Bioremediation Principles, WCB McGraw-Hill
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) - Granular activated carbon adsorption and regeneration – EPA 832-F-00-017, 2000
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) - Granular activated carbon adsorption and regeneration – EPA 832-F-00-017, 2000
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) - Health Assessment Document for Trichloroethylene. EPA/600/8-82/006F, 1985
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) - Health Assessment Document for Trichloroethylene. EPA/600/8-82/006F, 1985
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) – Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation - EPA/600/R-98/125, 1998
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) – Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation - EPA/600/R-98/125, 1998
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) - Pesticide Registration Progress Report EPA 738-R-93-001, 1993a
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) - Pesticide Registration Progress Report EPA 738-R-93-001, 1993a
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) - Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of PolycyclicHydrocarbons. EPA/600/R-93/089, 1993b.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) - Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of PolycyclicHydrocarbons. EPA/600/R-93/089, 1993b.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) - Sources, emission and exposure for trichloroethylene (tce) and related chemicals - EPA/600/R-00/099, 2001

- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) - Sources, emission and exposure for trichloroethylene (tce) and related chemicals - EPA/600/R-00/099, 2001
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) – TCE removal from contaminated soil and groundwater. EPA/540/S-92/002, 1992
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) – TCE removal from contaminated soil and groundwater. EPA/540/S-92/002, 1992
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency. Updated Health Assessment Document for Tetrachloroethylene. EPA/600/8-82/005B. 1988
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency. Updated Health Assessment Document for Tetrachloroethylene. EPA/600/8-82/005B. 1988
- EPA 635/R-02/001F – Toxicological review of benzene – (2002)
- EPA 635/R-02/001F – Toxicological review of benzene – (2002)
- Erickson M.D. - Analytical Chemistry of PCBs - Ann Arbor Science, 1986.
- Erto A., Lancia A., Bortone I., Di Nardo A., Di Natale M., Musmarra D., 2011a, A procedure to design a Permeable Adsorptive Barrier (PAB) for contaminated groundwater remediation, *Journal of Environmental Management*, 92 (1), 23-30.
- Erto A., Lancia A., Musmarra D., 2012, A Real Adsorbed Solution Theory model for competitive multicomponent liquid adsorption onto granular activated carbon, *Microporous and Mesoporous Materials*, 154, 45-50.
- Erto A., Lancia A., Musmarra D., 2011b, A modelling analysis of PCE/TCE mixture adsorption based on Ideal Adsorbed Solution Theory, *Separation and Purification Technology*, 80 (1), 140-147.
- ESAMP, 2001. IMO/FAO/UNESCO/WHO/WMO/IAEA/UNDP Joint group of experts on the scientific aspects of marine pollution (GESAMP): Reports and studies no. 71, Protecting the oceans from land-based activities, land base sources and activities affecting the quality and uses of the marine, coastal and associated freshwater environment.
- F. Murilo, T. Luna, Caio C.B. Araújo, Carolina B. Veloso, Ivanildo J. Silva Jr. , Diana C.S. Azevedo, Célio L. Cavalcante Jr. 2011 Adsorption of naphthalene and pyrene from isooctane solutions on commercial activated carbons *Adsorption* (2011) 17:937–947
- Farina M., Fiori A., La vecchia B., Simoni M. – Acque sotterranee: piano strategico strutturale comunale per Bologna – Comune di Bologna 1999
- Farrell J., Hauck B., Jones M. - Thermodynamic investigation of trichloroethylene adsorption in water-saturated microporous adsorbents - *Environmental Toxicology and Chemistry* Vol. 18 Issue: 8 Pages: 1637-1642 (1999)
- FOCARDI S., FOSSIM.C., LEONZIO C., AURIGIS., CASINIS., CORSI I., CORSOLINIS.,
- FOCARDI S., FOSSI M.C., LEONZIO C., AURIGI S., CASINI S., CORSI I., CORSOLINI S.,
- French J.E. and Saulnier M.. Benzene leukemogenesis: an environmental carcinogen induced tissue- *J. Toxicol Environ Health* 61(5-6): 377-9. (2000)
- Furuya E.G., Chang H.T., Miura Y., Noll K. E., - A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon – *Separation and Purification technology* 11, 69-78, 1997
- GALASSI S., GUZZELLA L., LOPEZ A., 2000 – Microinquinanti organici nei sedimenti. In: *Caratterizzazione dei Sedimenti e Qualità Ecologica nel Fiume Po*.
- Gavaskar A., Gupta N., Sass B.M., Jonasy R.J., O’Sullivan D. (1998) *Permeable reactive barriers for groundwater remediation: design, construction and monitoring*, Battelle Press, Columbus, Ohio (USA)
- Guieyese B., Viklund G., Toes A.C., Mattiasson B. – Combined UV-biological degradation of PAH’s – *Chemosphere* 55, 1493-1499, 2004
- Guo, T., DeLaune R.D. and Patrick W.H.Jr. 1997. The influence of sediment redox chemistry

- GUZZELLA L., DE PAOLIS A., 1994 – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sedi -ments of the Adriatic sea. *Mar. Pollut. Bull.* 28(3): 159-165.
- H.C.A. BRANTD, P.C. DE GROOT, M.K.B. MOLYNEUX, and P.E. TINDLE. Sampling and analysis of bitumen fumes, *Ann Occup Hyg.* 29:27 (1985).
- H.H. Soclo, P. Garrigues and M. Edwald – Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Costal Marine Sediments-Case Studies in Cotomou(Benin) and Aquitaine (France) Areas; *Marine Pollution Bulletin*; 40 (2000), 387-396;
- Halogenated Solvents Industry Alliance, Inc. (HSIA) – Tetrachloroethylene white paper – online version, www.hsia.org/white_papers/paper.html, 2001b
- Halogenated Solvents Industry Alliance, Inc. (HSIA) – Trichloroethylene white paper – on-line version, www.hsia.org/white_papers/paper.html, 2001a
- Han D.H., Cha S.Y., Yang H.Y. – Improvement of oxidative decomposition of aqueous pieno by microwave irradiation in UV/H₂O₂ process and kinetic study – *Water Research* 38, 2782-2790, 2004
- Hashimoto. I., Iwasaki K., Nakasugi N., Yagi O. – Degradation of trichloroethylene and related compounds by Mycobacterium spp. Isolated from soil – *Clean products and process* 2, 167-173, 2000
- HATZIANESTIS J., SKLIVAGOU E., FRILIGOS N., 1998 - Hydrocarbons in surface sedi -ments from the northern Aegean sea. *Rapp. Comm. int. Mer Médit.*, 35: 264-
- Health Canada - Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Supporting Documentation — Trichloroethylene. Water Quality and Health Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario. 2005
- Hindarso H., Ismadji S., Wicaksana F., Indraswati N., - Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto granular activated carbon – *J. Chem. Eng. Data* 46, 788-791, 2001
- Hirvonen A., Tuhkanen T., Kalliokoski P. – Treatment of TCE- and PCE- contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation process – *Water Science Technology* 33 (6), 67-73, 1996
- Huang C.K., Hoag G.E., Chedda P., Woody B.A., Dobbs G.M. - Chemical oxidation of trichloroethylene with potassium permanganate in a porous medium – *Advances in Environmental Research* 7, 217-229, 2001
- Huston P.L., Pignatello J.J. – Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted fenton reaction – *Water Research* 33 (5), 1238-1246, 1999
- Hygienists, Cincinnati, OH (1996). 6. *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana* n. 290 del 13 Dicembre 1994 N. 159 “Decreto Ministeriale del 25 Novembre 1994. Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livello di attenzione e di allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti di cui al decreto ministeriale 15 aprile 1994.”
- International Agency for Research Cancer (IARC) – Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans Vol. 1-88 – 2004
- International Agency for Research Cancer (IARC). Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated., Vol. 18, pp. 43-103, 1977;
- International Agency for Research on Cancer - Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. Lyon, , (IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 69). 1997
- International Agency for Research on Cancer (IARC), IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Supplement No. 7. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42. – 1987
- Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group (ITRC) - Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPLs): review of emerging characterization and remediation technologies – 2000, www.itrcweb.com

- ISPRA 2011 Sversamenti di prodotti petroliferi: sicurezza e controllo del trasporto marittimo[3]
ISPRA-ex ICRAM documentazione consegnata nell'audizione del 5.12.2008 all'Ufficio di Piano
Magistrato alle Acque di Venezia, 2004, Rapporti finali progetto "ICSEL"
- ISPRA-ex ICRAM e MAV, 2004 Piano di caratterizzazione dei canali industriali inclusi nella
perimetrazione del Sito di bonifica di Interesse Nazionale di Venezia (Porto Marghera).
- Istituto di Ricerca sulle Acque. CNR Quaderni, 113: 293 pp.
- ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ, 1990 – Emissioni atmosferiche da impianti di ince -
nerimento. Determinazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) . Metodo
gascromatografico. Ed. G. Viviano, S. Fuselli. Rapporti ISTISAN
- J. B. Andelman, M. J. Suess M.J.; Bull. WBO; 43 (1970), 479;28. B.R.T. Simoneit – Biomarker
PAHs in the Environment; PAHs and Related Compounds; 3-1 (1998), 175 – 222;
- Jaggi M. - Laboratorio Cantonale. Marzo 2003 – Versione on-line
(<http://www.ti.ch/dss/dsp/LabC/temi/labcant-opuscolo/pdf/Pubblicazione%20LC.pdf>) 89-
Jonker M.T. and Koelemans A.A. – Sorption of polycyclic hydrocarbons and polychlorinated
biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment: mechanistic
considerations - Environ. Sci. Technol. 36, 3725-3734, 2002
- Jefferis S.S. (1992) Remedial barriers and containment. Contaminated land treatment technologies,
Elsevier Science Publisher LTD, London (GB)
- Karanfil T, Dastgheib S., - Trichloroethylene Adsorption by Fibrous and Granular Activated
Carbons: Aqueous Phase, Gas phase, and Water Vapor Adsorption Studies - Environ. Sci.
Technol. 38,5834-5841, 2004
- Karickhoff S.W., Brown D.S., Scott T.A - Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments -
Water Research 13, 241-248, 1979
- Karickhoff, S. W. -Semi-empirical Estimation of Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural
Sediments and Soils," Chemosphere- Vol 10, pp 833-846,1981
- Kasaoka S., Sakata Y, Tanaka E., Naitoh R – Design of molecular-sieve carbon. Studies on the
adsorption of various dyes in the liquid phase – Int. Chem. Eng. 29 (4), 734-42, 1989
- Kastanek F., Kastanek F. – Combined decontamination processes for wastes containing PCBs –
Journ. Of Hazard. Mater. B 117, 185-205, 2005
- Keane M.A., Pina G., Tavoularis G. – The catalytic hydrodechlorination of mono-, di- and
trichlorobenzene over supported nickel – Appl. Catalysis B Environ. 48, 275-286, 2004
- Kilduff J.E., Karanfil T., - Trichloroethylene adsorption by activated carbon preloaded with humic
substances: effects of solution chemistry – Water Research 36, 1685-1698, 2002
- Kilduff J.E., Karanfil T., Weber W.J., - Competitive Effects of Nondisplaceable Organic
Compounds on Trichloroethylene Uptake by Activated Carbon. I. Thermodynamic
Predictions and Model Sensitivity Analyses - Journal of colloid and interface science 205,
271–279 (1998)
- Kim H.K., Masaki H., Matsumura T., Kamei T., Magara Y., - Removal efficiency and homologue
patterns of dioxins in drinking water treatment – Water Research 36 (19), 4861- 4869, 2002
- Kinoshita K. – Carbon: electrochemical and physicochemical properties – John Wiley & Sons New
York 1988
- Kinoshita K. – Carbon: electrochemical and physicochemical properties – John Wiley & Sons New
York 1988
- Kumar K.V., Subanandam K., Ramamurthi V., Sivanesan S. - Solid Liquid Adsorption for
Wastewater Treatment: Principle Design and Operation – Eco Service International 2004
(online version: <http://www.eco-web.com/editorial/040201.html>)
- Langmuir I.: J.Am.Chem. Soc. 40, 1461, 1918
- Lee M.L., Novotny M.V., Bartle K.D. – Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds –
1981, Academic press
- Lega Ambiente – Dossier pesticidi 2005 - Progetto del Movimento Difesa del Cittadino
Cofinanziato dal Ministero delle Attività Produttive, 2005

- Li J., Werth C. J. - Modeling sorption isotherms of volatile organic chemical mixtures in model and natural solids - *Environmental Toxicology and Chemistry*: Vol. 21, No. 7, pp. 1377– 1383. (2002)
- Li L., Quinlivan P., Knappe D.R. - Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution – *Carbon* 40, 2085- 2100, 2002
- Li L., Quinlivan P., Knappe D.R. - Predicting Adsorption Isotherms for Aqueous Organic Micropollutants from Activated Carbon and Pollutant Properties - *Environ. Sci. Technol.* 39, 3393-3400, 2005
- Lillo-Rodenas M.A., Lozano-Castellò D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. – Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. II. Activation by NaOH - *Carbon* 39, 751-759, 2001
- LIPIATOU E., SALIOT A., 1991 – Hydrocarbon Contamination of the Rhone delta and western Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.*, 22: 297-304.
- Liu S.X., Chen X., Chen X.Y., Liu Z.F., Wang H.L. – Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification – *Journal of Hazardous Materials* 141, 315-319, 2007
- Luo Y., Gao Q., Yang X. - Dynamic modelling of chemical fate and transport in multimedia environments at watershed scale—II: Trichloroethylene test case – *Journal of Environmental Management* 83, 56-65, 2007
- Majumder P.S., Gupta S.K. – Hybrid reactor for priority pollutant nitrobenzene removal – *Water research* 37, 4331-4336, 2003
- Manassero M., Pasqualini E. (1992) Ground Pollutant Containment Barriers. Proceedings of the Mediterranean Conference on Environmental Geotechnology, Balkema, Rotterdam
- MARCOMINI A., PAVONI B., DONAZZOLO R., ORIO A.A., 1986 – Combined preparative and analytical use of normal phase and reversed-phase high-performance liquid chromatography for the determination of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Adriatic sea. *Mar. Chem.* 18: 71-84.
- Matzing H., Baumann W., Becker B., Jay K., Paur H.R., Seifert H. – Adsorption of PCDD/F on MWI fly ash – *Chemosphere* 42 (5-7), 803-809, 2001
- McGuire M.J., Suffet I.H. – Treatment of water by granular activated carbon – American Chemical Society 1983
- MEADOR J.P., STAIN J.E., REICHERT W.L., VANASI U., 1995 – Bioaccumulation of
- Michel J. “Oil behavior and toxicity” capitolo 2 del Rapporto HMRAD 92-4 “An introduction to coastal habitats and biological resources for oil spill response”. Dipartimento di Scienze Ambientali e della Salute dell’American Institute of Petroleum (API) “Effects of oil and chemically dispersed oil in the environment” maggio 2001.
- Miller J.S. and Olejnik D. – Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbon in water – *Wat.Res.* 35-1, 233243 2001
- MONACI F., SANCHEZ-HERNANDEZ J.C., 1998 (a) – Bioaccumulation and biomarker responses to organochlorines, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace metals in Adriatic sea fish fauna. *Rapp. Comm. Int. Mer Médit.*, 35: 256-257.
- MONACI F., SANCHEZ-HERNANDEZ J.C., 1998 (b) – Livelli di idrocarburi clorurati, idrocarburi policiclici aromatici, metalli pesanti e biomarkers biochimici
- Monneyron P., Manero M.H., Foussard J.N., Measurement and modeling of single- and multi-component adsorption equilibria of VOC on high-silica zeolites, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2410
- Monografie IARC Vol. 82 (2002). HSDB (Hazardous Substances Data Bank). American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices. Cincinnati, OH 2010.

- Moreno-Castilla C. – Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials – *Carbon* 42, 83-94, 2004
- Moreno-Castilla C. and Rivera-Utrilla J. – Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase – *MRS Bulletin* November 2001 (www.mrs.org)
- Moreno-Castilla C. and Rivera-Utrilla J. – Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase – *MRS Bulletin* November 2001 (www.mrs.org)
- Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Maldonato-Hodar F.J., Rivera-Utrilla J. – Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content – *Carbon* 36, Num. 1-2, 145-151, 1997
- Morlay C. Joly J.P 2010 Contribution to the textural characterisation of Filtrasorb 400
- Myers A.L.; Prausnitz J.M. – Thermodynamics of mixed-gas adsorption – *AIChE Journal* 11 (1), 121-127, 1965
- N. Ohkouchi, K. Kawamura and H. Kawahata – Distributions of three and sevenrings Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Deep Sea Floor in Central Pacific; *Environmental Science Tecnology*, 33 (1999) 3086 -3090;Biblio
- Nadeem M., Mahmood A., Shahid S.A., Shah S.S., Khalid A.M., McKay G. – Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents – *Journal of Hazardous Materials*, B138, 2006, 604-613
- naphthalene on zeolite from aqueous solution – *Journal of Colloid and Interface Science* 277 (1), 29-34, 2004
- National Institute for Occupational and Health (NIOSH). Criteria for a Reccomended Standard. Occupational Exposure to Polichlorinated Biphenyls (PCB's). 77-225, 1977;
- National Library of Medicine – Hazardous Substances Database.– 2000 <http://toxnet.nlm.gov> 121- Nespoli M.– Riqualficazione ambientale ed urbanistica dell'area nord milanese – *Engineering Geology* 2004
- NEFF J.M., 1979 – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Enviroment. *Applied Science Publishers Ltd, London: 262 pp.*
- nell'ittiofauna del mare Adriatico. *Biol. Mar. Medit.*, 5(1): 800-806.
- Nevskaia D.M., Santianes A., Munoz V., Guerrero-Ruiz A. – Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbon: an adsorption and kinetic study – *Carbon* 37 (1999), 1065-1074
- NIOSH – Register of toxic effects of chemicals substances – Benzene – 2003 124- Noh J.S. e Schwarz J.A., - Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbon - *Carbon* 28, (1990), 675-682
- Noh J.S. e Schwarz J.A., - Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbon
- OHSU (Oregon Health & Science University)- Trichloroethylene (TCE) from the ground up: Contaminated sites, health effects, and remediation strategies, 2004 - <http://www.ohsu.edu/croet/>
- Okoniewska E., Lach J., Kacprzak M., Neczaj E. – The removal of manganese, iron and ammonium nitrogen on impregnated activated carbon – *Desalination* 206, 251-258, 2007
- PAHs in marine organisms. *Residue Review*, 143: 79-164.
- Paune F., Caixach J., Espadaler I., Om J., Rivera J. – Assessment on the removal of organic chemicals from raw and drinking water at a Llobregat river water works plant using GAC – *Wat. Res.* 32 (11), 33131-3324, 1998
- Pavan I., Baroffio C., Passini V., Bilei T., Pira E., Minoia C. – Policlorobifenili: valori di riferimento – *G Ital Med Lav Erg* 25 (1), 61-67, 2003
- Pelech R., Bembnowska A, Milchert E – Kinetics of adsorption of hydrocarbon chloroderivatives from seven-component aqueous solution onto a thin layer of DTO-activated carbon – *Journal of colloid and interface science* 290, 83-90, 2005

- Pelech R., Milchert E, Bartkowiak M. – Fixed-bed adsorption of chlorinated hydrocarbons from multicomponent aqueous solution onto activated carbon: equilibrium column model – *Journal of colloid and interface science* 296, 458-464, 2006a
- Pelech R., Milchert E, Rafal W. – Adsorption dynamics of chlorinated hydrocarbon from multi-component aqueous solution onto activated carbon – *Journal of hazardous material* B137, 1479-1487, 2006b
- Pelech R., Bembnowska A., Milchert E. - Adsorption of hydrocarbon chloro-derivatives onto DTO commercial carbon from multi-component aqueous solutions - *Adsorption Science and Technology*, 21 (8) 707-720 (2003)
- Perry R.H., Green D.W. - *Perry's Chemical Engineers' Handbook* 17th edition, McGraw Hill 2004
- Polanyi, M. - Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks - *Trans. Faraday Soc.*, 28, 316, 1932
- Prokop G., Bittens M., Cofalka P., Roehl K.E., Schamann M., Younger P. - Summary Report of the 1st IMAGE-TRAIN Advanced Study Course "Innovative Groundwater Management Technologies"- TGA, c28, 2003.
- Provincia di Milano – Monitoraggio idrochimico nella provincia di Milano nel periodo 2000- 2004 – ARPA 2004
- Quinlivan P., Lei L, Knappe D.R. - Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter – *Water research* 39, 1663-1673, 2005
- Radke S.J.; Prausnitz J.M. – Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions - *AIChE Journal* 18 (4), 761-768, 1972
- Randtke S.J., Snoeyink V.L. - Evaluating GAC adsorptive capacity - *Journal AWWA*, 75(8), 406, 1983
- Rapin F., Nembrini G. P., Forstener U., Garcia J. I., 1983. Heavy metals in marine sediment phases determined by sequential chemical extraction and their interaction with interstitial water. *Environmental Technology*
- Regione del Veneto, 2004. Master Plan per la Bonifica dei Siti Inquinati di Porto Marghera Scarponi G., Capodaglio G., Toscano G., Barbante C., Cescon P., 1995. Speciation of Lead and
- Regione Veneto, Comune di Venezia - Master Plan per la bonifica dei siti inquinati di Porto Marghera. 2004
- Riley, J. P. and Chester, R. 1971. *Introduction to Marine Chemistry*, Academic Press, London, 88-92. Goldberg, E.D., Gambles, E., Griffin, J.J., and Koide, M, 1977. Pollution history in Narragansett Bay as recorded in its sediments. *Estuarine Coastal and Marine Science*. 5: 549 - 561.
- ROSSI S.S., NEFF J.M., 1978 – Toxicity of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons to the polychaete *Neanthes arenaceodentata*. *Marine Poll. Bull.*, 9: 220-223.
- Rubin A.J. – *Chemistry of wastewater technology* – Ann Arbor Science 1978 142- Ruthven M.D. – Principles of adsorption and adsorption process – John Wiley & Sons, New York 1984
- S. FUSTINONI, M. BURATTI, R. GIAMPICCOLO, and A. COLOMBI. Biological and environmental monitoring of exposure to airborne benzene and related aromatic hydrocarbons in Milan traffic wardens, *Tox Lett* 77:387 (1995).
- S.E. Apitz, a. Barbanti, A.G. Bernstein, M. Bocci, E. Delaney, L. Montobbio, 2007, The assessment of sediment screening risk in Venice Lagoon and other coastal areas using international Sediment Quality Guidelines. *Journal of Soil and Sediments*
- S.E. Apitz, a. Barbanti, M. Bocci, A. Carlin; L. Montobbio, A.G. Bernstein, 2007 The sediments of the Venice Lagoon (Italy) Evaluated in a screening risk assessment approach: Part II – Lagoon Sediment Quality compared to hot spots, regional and international case studies. *Integrated Environmental Assessment and Management*.

- Sakoda A., Kawazoe K., Suzuki M. – Adsorption of tri- and tetrachloroethylene from aqueous solutions on activated carbon fibers – *Water Research* 21 (6), 717-722 (1987)
- Sakoda A., Kawazoe K., Suzuki M. - Adsorption of trichloroethylene on activated carbon fibers - *Water Supply* 4 (1), 441-449, 1986
- SALIOT A., 1981 - Natural hydrocarbons in sea water. In: E. Duursma, R. Dawson(eds.) *Marine Organic Chemistry*. Elsevier, Amsterdam: 327-374.- 149
- Sanz J., - Eliminaciòn de disolventes mediante stripping-Seminarios formaciòn, Colaboraciòn tècnica num.1, 1-23, 2001 (www.asecorp-online.com).
- Sato C., Hartenstein S.D., Motes W. - Photosynthesis of TCA, TCE, and PCE in Flow- Through Reactor System, *J. Envir. Eng.*, 127 (7), 620-629, 2001
- Schnoor (1997) *Phytoremediation. Technology Evaluation Report, GWRTAC-E-SERIES TE-98-01*
- Schnoor (2002) *Phytoremediation of soil and groundwater. Technology Evaluation Report, GWRTACE- SERIES TE-02-01*
- Shim J.W., Park S.J., Ryu S.K. – Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers – *Carbon* 39, 1635-1642, 2001
- Simko P., Simon P., Khunova V., – Removal of polycyclic hydrocarbons from water by migration into polyethylene – *Food Chemistry* 64, 157-166, 1999
- Sotelo J.L., Ovejero G., Delgado J.A., Martinez I. – Comparison of adsorption and kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC – *Water Research* 36, 599-608, 2002
- Sotelo J.L., Uguina M.A., Delgado J.A., Celemin L.I. – Adsorption of methyl ethyl ketone and trichloroethene from aqueous solutions onto activated carbon fixed-bed adsorbers – *Separation and Purification Technology* 37 (2004), 149-160
- Stumm W, Morgan JJ. (1996) *Aquatic chemistry – Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd edition. Wiley-Interscience. New York.
- Stumm W, Morgan JJ. (1996) *Aquatic chemistry – Chemical equilibria and rates in naturalwaters*. 3rd edition. Wiley-Interscience. New York.
- Sunder M., Hempel D.C. - Oxidation of tri- and perchloroethene in aqueous solution with ozone and hydrogen peroxide in a tube reactor – *Water Research* 31 (1), 33-40, 1997
- Suzuki M. - *Adsorption Engineering*, - Elsevier, 1990
- Ten Hulsher T.E.M., Cornelissen G. - Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants - a review – *Chemosphere* 32 (4), 609-626, 1996
- Terzyk A.P. – Molecular properties and intermolecular forces-factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions – *Jour. Of Coll. And Interf. Science* 275, 9-29, 2004
- Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*
- The European IPPC Bureau - *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector - 2003* – on-line version at <http://eippcb.jrc.es/>
- U.S. Army Corps of Engineers – *Adsorption design guide* - 2001
- Ucer A., Uyanik A., Aygun S.F. – Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon – *Separation and Purification Technology* 47 (2006), 113-118
- Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42” WHO, Lion (1987).European Center for Environment and Health “Update and revision of the WHO air quality guidelines for Europe”Volume 6, Classical, WHO, Bilthoven (1996).
- Urano K., Yamamoto E., Tonegawa M., Fujie K. – Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water – *Water Research* 25 (12), 1459-1464 (1991)
- US WHO – *Selected non heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons – Environmental health criteria* 202 – 1998

- Van Der Bruggen B., Schaep J., Maes W., Vandecasteele C. – Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters – *Desalination* 117, 139-147, 1998
- Van Noort P.C., Jonker M.T., Koelemans A.A. – Modeling maximum adsorption capacities of soot and soot-like materials for PAHs and PCBs – *Environ. Sci. Technol.* 38, 3305-3309, 2004
- Vogan J.L., Focht R.M., Clark D.K., Graham S.L. – Performance evaluation of a permeable reactive barrier for remediation of dissolved chlorinated solvents in groundwater – *Journal of Hazardous Materials* 68, 97-108, 1999
- Vogel T.M., Mc Carty P.L. - Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions – *Applied Environmental Microbiology* 49(5), 1080-1083, 1985
- W.M. Zhang, J.L. Chen, B.C. Pan, et al., *Chin. J. Polym. Sci.* 23 (2005)., Modeling cooperative adsorption of aromatic compounds in aqueous solutions to nonpolar adsorbent, *Separation and Purification Technology* 49 (2006) 130–135
- Walters R.W., Luthy R.G. – Equilibrium of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon - *Environmental. Science Technologies* 18 (6), 395-403, 1984
- Wang S., Lu G.Q.M. – Effects of acidic treatments on the pore and surface properties of Ni catalyst supported on activated carbon – *Carbon* 36, Num. 3, 283-292, 1998
- Wang S., Zhu Z.H. – Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption – *Dyes and Pigments* 75 (2007), 306-314
- Wibowo N., Setyadhi L., Wibowo D., Setiawan J., Ismadji S. – Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption – *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007), 237-242
- World Health Organization (WHO) – Guidelines for drinking water quality 2nd ed. Vol. 2 - WHO/SDE/WSH/03.04/24 .2003
- World Health Organization (WHO) - International Programme On Chemical Safety Environmental health criteria for tetrachloroethylene – 31, 1984
- World Health Organization (WHO) - International Programme On Chemical Safety Environmental health criteria for trichloroethylene – 50, 1985
- Zurlini G. (eds.) *Indagine ambientale del sistema marino costiero della Regione Puglia. Elementi per la definizione del piano coste.* Enea: 185-196.
- Zytner R.G. - Adsorption-desorption of trichloroethylene in granular media - *Water, Air, & Soil Pollution* 65, 245-255 (1992)