

Soil Vaport Extraction e Bioremedation: la rimozione di BTEX da suoli contaminati

rosamaria del core¹

¹University of Salerno

Abstract

Quando si parla di sito contaminato ci si riferisce a sostanze che hanno causato un'alterazione del suolo, sottosuolo o acque sotterranee: le cause principali possono attribuirsi alla gestione incontrollata dei rifiuti, alla non corretta realizzazione delle discariche, ad alcune attività industriali (attività minerarie), a rilasci cronici o accidentali nel sottosuolo di sostanze tossiche e cancerogene. Tra queste ultime, particolare attenzione è stata rivolta ai BTEX, idrocarburi aromatici non alogenati che vengono riscontrati nei prodotti del petrolio, in seguito ad attività di estrazione, distribuzione e raffinazione. Il Soil Vapor extraction (SVE) è una delle tecnologie più efficaci per l'abbattimento di tali sostanze. L'obiettivo di questo approfondimento è quello di effettuare un confronto tra il SVE e la combinazione dello stesso con la Bioremediation, analizzando, a partire da un primo caso studio, i principali fattori (caratteristiche dei contaminanti, del suolo e condizioni operative) che influenzano i tempi di processo e l'efficienza del SVE per la rimozione del benzene, e di BTEX più in generale, da terreni sabbiosi. Mediante un secondo caso studio, poi, è stata approfondita la combinazione del SVE con la Bioremediation, un'innovativa tecnica biologica che ha permesso più elevate efficienze di rimozione del benzene.

Inquadramento della problematica

Il Dlgs 152/06 (Parte IV, Titolo V) definisce contaminato un “sito nel quale, in seguito ad attività antropiche, pregresse o in corso, è stata accertata un’alterazione delle caratteristiche qualitative delle matrici ambientali suolo, sottosuolo e acque sotterranee e tale da rappresentare un rischio per la salute umana”. Le principali attività che possono generare tale contaminazione sono essenzialmente legate ad attività industriali minerarie, a sversamenti illeciti o incontrollati nelle matrici ambientali di sostanze tossiche o addirittura cancerogene, nonché alla non corretta gestione delle discariche di rifiuti urbani e industriali. I contaminanti principali che possono essere riscontrati a seguito di tali attività nelle matrici suolo, sottosuolo e acque sotterranee sono composti organici (come BTEX e PCB) ed inorganici (metalli) ¹. I composti organici derivano principalmente dal petrolio, una miscela complessa di idrocarburi, come i BTEX (idrocarburi aromatici non alogenati). Tali sostanze possono contaminare le matrici ambientali attraverso la fuoriuscita del petrolio da serbatoi sotterranei di stoccaggio, da raffinerie petrolifere, oleodotti rotti, fuoriuscite da impianti chimici e dai processi di trasporto o di rifornimento dei mezzi terrestri e navali.

In particolare, tra i BTEX (Benzene, Toluene, Etilbenzene e Xylene), il benzene risulta essere una sostanza chimica organica tossica ed è stato classificato dall’agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (International Agency for Research on Cancer, IARC) nel gruppo 1, tra le sostanze con una sicura capacità di generare il cancro nell’uomo. Risulta, quindi, di fondamentale importanza capire quale tecnologia di bonifica applicare per poter intervenire su questo tipo di contaminazione. La scelta della tecnica di bonifica appropriata dipende dal tipo di contaminanti presenti nel suolo, dalla loro posizione, dalle proprietà fisiche e chimiche del terreno e dalle condizioni operative. Tra le tecnologie di bonifica, oggetto di questo approfondimento sarà proprio il Soil Vapor Extraction (SVE), ossia l’estrazione di vapore dal suolo ed il confronto con la combinazione con la tecnica biologica della Bioremediation. Entrambe le tecniche si prestano in maniera efficace per

l'abbattimento delle sostanze sopracitate e proprio la combinazione del SVE con la Bioremediation costituisce un'innovativa soluzione per ottenere efficienze di rimozione più elevate.

Soil Vapor Extraction (SVE) e Bioremediation (BR)

Il Soil Vapor Extraction (Fig. 1) è una tecnologia di bonifica in situ di tipo fisico che viene impiegata al fine di ridurre la concentrazione di composti organici volatili (VOCs) e di alcuni composti organici semivolatili (SVOCs) che sono adsorbiti al suolo nella zona parzialmente satura e i vapori estratti vengono trattati e immessi in atmosfera o nel sottosuolo (a scopo unico di bonifica) a seconda delle prescrizioni. Questo processo consiste nell'applicazione di una pompa aspirante all'interno di un pozzo sfinestrato, posto in corrispondenza o in prossimità dell'area contaminata, determinando un gradiente di pressione e il conseguente passaggio dell'aria attraverso il terreno, verso il pozzo di estrazione. I composti volatili presenti nel terreno vengono estratti per mezzo del flusso d'aria e successivamente trattati prima di essere rilasciati in atmosfera. Gli aspetti progettuali di un sistema di SVE riguardano le componenti del sistema, in particolare per i pozzi è necessario definire un raggio di influenza, una depressione di testa nonché l'orientamento, il numero e le caratteristiche dei pozzi. Inoltre, è necessario definire la concentrazione iniziale del vapore per capire quali possono essere le rimozioni finali, i tempi di bonifica e la presenza di limiti fisici all'implementazione del trattamento ². Gli studi affrontati nel seguito sono stati condotti a scala di laboratorio, quindi l'attenzione è stata focalizzata sui seguenti parametri:

- le caratteristiche dei contaminanti, come la pressione di vapore e la solubilità;
- le proprietà del suolo, come il contenuto di sostanza organica e di acqua, la porosità naturale, la permeabilità;
- le condizioni operative, come il tasso di flusso d'aria e la temperatura.

Tali fattori incidono in maniera significativa sull'efficienza del processo e sul tempo di intervento

La bioremediation è, invece, una tecnica biologica che utilizza organismi naturali al fine di abbattere sostanze tossiche o potenzialmente pericolose, sfruttando processi di natura aerobica e anaerobica. Il processo di biorisanamento può essere applicato sia in situ (direttamente sulla matrice ambientale) che ex situ (prelevato e successivamente trattato). Esso si presta in maniera ottimale proprio per la degradazione di idrocarburi e derivati del petrolio non solo per decontaminare suolo e sottosuolo ma anche per acque di falda e superficiali. La bioremediation si basa, quindi, su un principio fondamentale: utilizzare microrganismi viventi per degradare sostanze pericolose o per trasformare i contaminanti stessi in sostanze che abbiano forma e concentrazioni meno pericolose. Si possono sfruttare microrganismi naturalmente presenti nel sottosuolo oppure addizionati allo stesso: attraverso la stimolazione dell'attività catabolica dei microrganismi, essi riescono ad utilizzare i contaminanti organici come una fonte di energia tale per cui si riesce a giungere ad una completa mineralizzazione dei contaminanti, ossia degradandoli in anidride carbonica ed acqua, oppure si può giungere ad una trasformazione in composti meno tossici, in taluni casi sfruttando anche il bioaccumulo dei microrganismi stessi ⁴. Il successo di tale tecnica dipende dalla natura e dalla quantità del contaminante da degradare, dalla tipologia della matrice ambientale a cui si applica il processo e alle caratteristiche operative. Trattandosi di una tecnica a basso costo e a basso impatto ambientale, la sua combinazione con il processo di SVE consente di ottimizzare le rese dei processi di rimozione di sostanze contaminanti, come ad esempio il benzene, superando i limiti presenti nel processo di SVE ⁵.

Applicazioni

Un primo studio analizzato ¹ riguarda l'applicazione di un processo di SVE a terreni sabbiosi con differenti contenuti d'acqua e che contengono sei dei più comuni contaminanti dei terreni, ossia:

BTEX (Benzene, Toluene, Etilbenzene e Xylene), tricloroetilene e percloroetilene. Per questo studio i terreni sabbiosi reali sono stati raccolti a differenti profondità che vanno da 20 cm a 1 m in diversi punti di una spiaggia. In aggiunta ai campioni reali, sono stati preparati anche dei campioni di terreno sintetici, seguendo un'opportuna procedura per renderli uniformi e omogeneizzarli con diversi contenuti d'acqua (2,3,4 %). I campioni reali di sabbia, invece, sono stati sottoposti al solo setacciamento attraverso setacci di 2 mm e immagazzinati in recipienti chiusi. Sono state considerate delle isoterme di equilibrio, per consentire di mettere in relazione la concentrazione di contaminante nella fase gassosa con la massa del contaminante nella matrice del suolo. Le isoterme di equilibrio di tutti i terreni studiati sono state determinate usando una colonna d'acciaio inossidabile (h=37cm e i.d.= 10 cm) in cui il terreno è stato inserito (4.0 kg) aggiungendo diverse dosi di contaminante (0,025-0,400g). Raggiunto l'equilibrio, il processo di SVE ha avuto inizio: azionata la pompa a vuoto, il tasso di flusso d'aria è stato corretto grazie ad un rotametro. L'aria ha attraversato la colonna, dando luogo a percolazione attraverso la matrice di terreno. I contaminanti in fase vapore sono stati raccolti e poi monitorati con un cromatografo ⁶. Per evitare inquinamento atmosferico, i contaminanti emessi sono stati adsorbiti su carboni attivi prima di raggiungere l'atmosfera ¹.

I principali obiettivi di tale studio sono stati: la valutazione di come hanno inciso le proprietà del contaminante, cioè la pressione di vapore e la solubilità in acqua, sul tempo di bonifica ed inoltre la valutazione dell'influenza del contenuto d'acqua sul tempo di bonifica e sull'efficienza del processo. Per tutti i terreni sperimentati, i risultati conseguiti dall'applicazione dello SVE hanno mostrato che i contaminanti con una più alta pressione di vapore (benzene, 86 mm Hg) hanno consentito un processo di bonifica più rapido, in quanto alte concentrazioni di contaminanti risultavano in fase gassosa (fase nella quale la mobilità del contaminante aumenta), riuscendo così ad essere estratti più facilmente dal terreno (Fig.2) ¹. I contaminanti con una più bassa pressione di vapore (etilbenzene e xylene) invece, hanno mostrato una bassa tendenza a vaporizzare, allungando i tempi di processo (Fig. 2). Inoltre, il tempo di bonifica risulta inversamente proporzionale alla solubilità

in acqua del contaminante, poiché vengono a crearsi limitazioni nel trasferimento di massa in fase gassosa che ostacolano l'estrazione del contaminante, aumentando il tempo di bonifica (Fig. 2). Tuttavia, la pressione di vapore ha avuto un ruolo più importante nello SVE rispetto alla solubilità in acqua dei contaminanti stessi (Fig. 2) ¹. Il contenuto d'acqua nel suolo provoca molteplici effetti sullo SVE: esso riduce, infatti, la porosità del terreno agendo come una barriera tra gli inquinanti e la matrice del terreno stesso (influenzando l'adsorbimento dei contaminanti nel suolo) e dissolvendo il contaminante. Qualora il contenuto d'acqua fosse molto elevato nel terreno, la porosità verrebbe a ridursi, rendendo così il movimento dell'aria nel terreno difficoltoso e, conseguentemente, ciò influenzerà l'efficienza e la durata del processo (Fig. 2). Ciò ha rappresentato un fattore limitante per la rimozione del benzene ¹. Quelli che sono fattori limitanti nel processo di SVE, diventano invece fattori chiave nel processo di Bioremediation e, proprio per questo, risulta interessante studiare la combinazione delle due tecniche per la degradazione di idrocarburi.

Il secondo studio ⁷, infatti, presenta l'efficace combinazione dello SVE con la Bioremediation (BR), che è una tecnica biologica che prevede la partecipazione dell'attività microbica alla degradazione del benzene. Per la bioremediation, un fattore chiave è proprio il contenuto d'acqua nel terreno: studi fatti ^{4 5} su idrocarburi petroliferi hanno mostrato come un elevato contenuto d'acqua sia fondamentale per la biodegradazione (Fig. 2). In maniera analoga, anche il contenuto di sostanza organica risulta un fattore rilevante per favorire il processo di biodegradazione, rendendo più rapidi i tempi di rimozione del contaminante (Fig. 2). Quindi, la combinazione di queste due tecniche è un approccio davvero innovativo per la depurazione di suoli contaminati da idrocarburi petroliferi perché unisce le alte efficienze di estrazione della fase iniziale dello SVE e i bassissimi costi della BR (che permette di superare i limiti dello SVE) ⁷. In particolare, i campioni di suolo sabbiosi studiati, che sono stati raccolti su una spiaggia alle medesime profondità, dopo aver subito il processo di SVE, hanno presentato livelli di contaminazione di benzene più alti di quelli imposti dalla legge (10 mg/kg). Successivamente, i campioni sono stati trattati con BR, aggiungendo acqua e substrato alla colonna di terreno per incrementare l'attività metabolica dei microrganismi prees-

tenti ed è stata monitorata la concentrazione di benzene nella fase gassosa del terreno fino a quando non è stata raggiunta la legale soglia di contaminazione, ottenuta grazie alla biodegradazione del contaminante da parte dei microrganismi ⁷.

Conclusioni

In conclusione, il solo processo di SVE ha permesso di ottenere efficienze di rimozione dell'ordine del 92% e ciò è attribuibile al fatto che le particelle di contaminante e le particelle di terreno non avessero un forte legame tra loro. Ad incidere positivamente sui tempi di bonifica è stata la pressione di vapore: infatti, essendo elevata per il benzene, esso è stato rimosso più velocemente rispetto agli altri composti presenti, nonostante il tasso di flusso d'aria fosse basso. La solubilità dei contaminanti, sebbene elevata, non ha influito in maniera significativa sui tempi di bonifica mentre sia il contenuto d'acqua che il contenuto di sostanza organica elevati hanno rappresentato un forte limite, aumentando la durata del processo. La combinazione del processo fisico di SVE con il processo biologico della BR ha consentito di comprendere come i fattori limitanti del primo processo potessero rappresentare dei fattori ottimali per la BR: il contenuto d'acqua elevato, in combinazione con l'apporto di sostanza organica ed elevati tassi di flusso d'aria, in opportune condizioni di equilibrio, hanno consentito una più efficace rimozione del benzene. Nonostante i tempi di BR con SVE siano più elevati (alcuni giorni) del solo processo fisico (decine di ore), riuscire a raggiungere efficienze di rimozione del 94% avvalorava il fatto che tale combinazione sia davvero ottimale. Questo può permettere di comprendere come la combinazione di processi fisici con processi biologici, dal basso impatto ambientale e dai bassi costi, possa costituire una grande risorsa sostenibile ai fini della tutela dell'ambiente e della salute umana, sulle quali è necessario investire.

References

1. J.T. Albergaria, M.d.C.M. Alvim-Ferraz & C. Delerue-Matos. Remediation of sandy soils contaminated with hydrocarbons and halogenated hydrocarbons by soil vapour extraction. *Journal of Environmental Management* **104**, 195–201 (2012).
2. C. Qin, Y. Zhao, W. Zheng & Y. Li. Study on influencing factors on removal of chlorobenzene from unsaturated zone by soil vapor extraction. *Journal of Hazardous Materials* **176**, 294–299 (2010).
3. J. Shi *et al.*. A study of layered-unlayered extraction of benzene in soil by SVE. *Environmental Pollution* **263**, 114219 (2020).
4. Chaîneau, C. H., Yepremian, C., Vidalie, J. F., Ducreux, J. & Ballerini, D. Bioremediation of a Crude Oil-Polluted Soil: Biodegradation, Leaching and Toxicity Assessments. *Water Air, and Soil Pollution* **144**, 419–440 (2003).
5. Gogoi, B. K., Dutta, N. N., Goswami, P. & Mohan, T. R. K. A case study of bioremediation of petroleum-hydrocarbon contaminated soil at a crude oil spill site. *Advances in Environmental Research* **7**, 767–782 (2003).
6. M.d.C.M. Alvim-Ferraz, J.T. Albergaria & C. Delerue-Matos. Soil remediation time to achieve clean-up goals I: Influence of soil water content. *Chemosphere* **62**, 853–860 (2006).
7. A.A. Soares, J.T. Albergaria, Domingues, V. F., Alvim-Ferraz, M. C. M. & C. Delerue-Matos. Remediation of soils combining soil vapor extraction and bioremediation: Benzene. *Chemosphere* **80**, 823–828 (2010).

Figure Captions

Figure 1. Soil Vapor Extraction

Figure 2. Tabella riassuntiva dell'incidenza sui tempi di bonifica dei fattori chiave per i processi di SVE e SVE +BR

Figures



Figure 1: Soil Vapor Extraction

		SOIL VAPOR EXTRACTION (SVE)		SVE + BIOREMEDIATION
		Benzene	Xylene Etilbenzene	Benzene
Proprietà del contaminante	Pressione di vapore	↑	↓	↑
	Solubilità	↑	↔	↔
Proprietà del suolo	Contenuto d'acqua	↑		↑
	Contenuto di sostanza organica	↑		↑
Condizioni operative	Tasso di flusso d'aria	↓		↑
Efficienze di processo		92%		>94%
Legenda		↑ = valore alto; aumenta i tempi di bonifica ↓ = valore basso; riduce i tempi di bonifica		↓ = valore basso; aumenta i tempi di bonifica ↔ = valore trascurabile

Figure 2: Tabella riassuntiva dell'incidenza sui tempi di bonifica dei fattori chiave per i processi di SVE e SVE +BR