

Lezione n°VIII

CONTAMINANT HYDROGEOLOGY



Inquinamento naturale della falda

Acquiferi costieri: salinizzazione

Acque profonde connate

richiamo per pompaggio

Acque salinizzate per evaporazione

evaporazione sui continenti in climi aridi

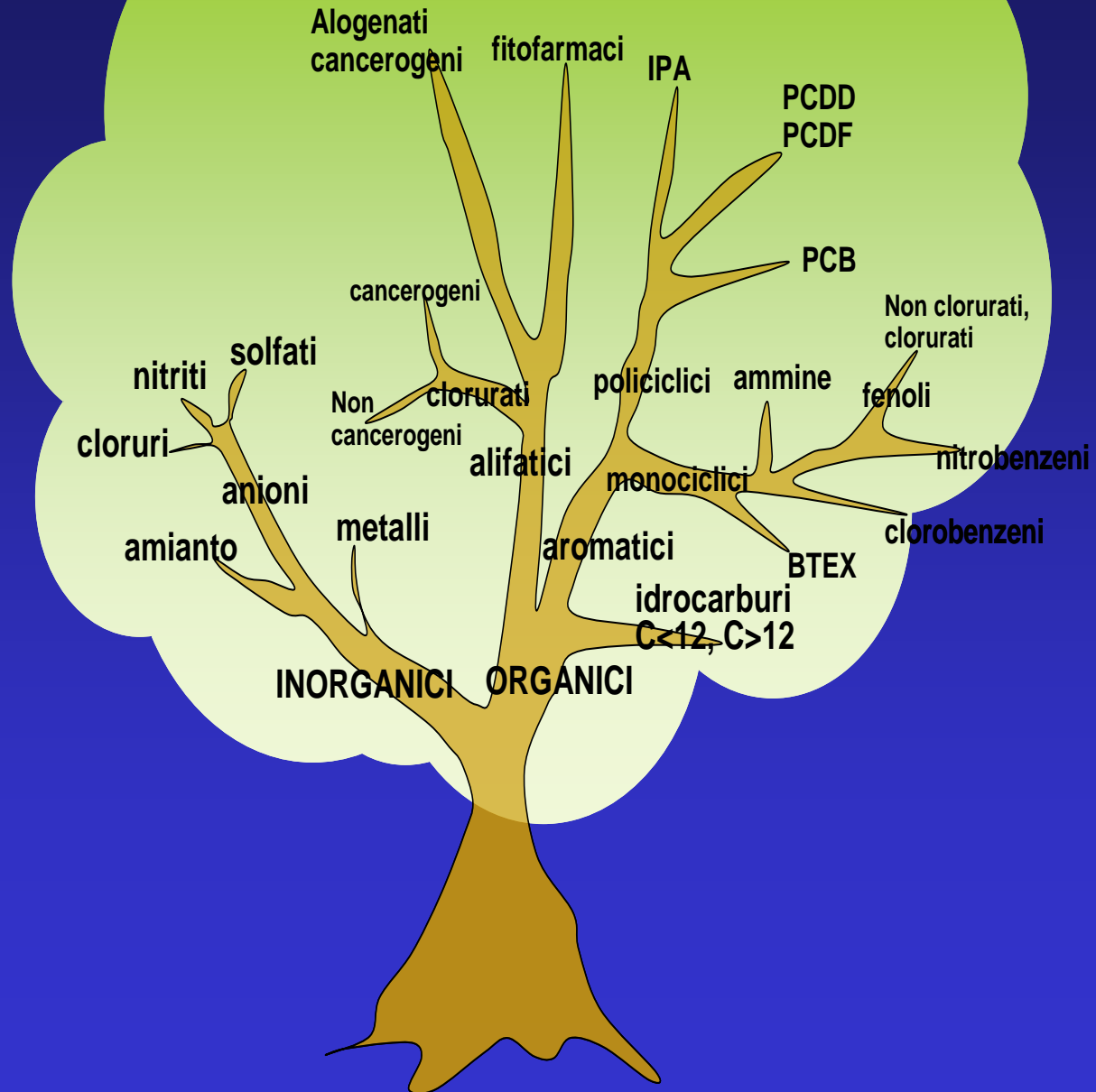
Elementi in tracce

Arsenico, Fluoro etc.

Decomposizione organismi

Acque radiogeniche circolanti in graniti
geologicamente giovani

CONTAMINANTI



Inquinamento antropico della falda

Contaminant **Sostanza di origine antropica che rende l'acqua inadatta per certi usi**

Inorganico : metalli pesanti da industrie, dilavamento di residui di attività mineraria

Inorganico : azoto ammoniacale, nitrati da agricoltura e allevamento, liquami fognari

Inorganico : sali per prevenzione gelo sulle strade

Inorganico : inquinanti radioattivi

Organico : idrocarburi (alifatici, aromatici, IPA)

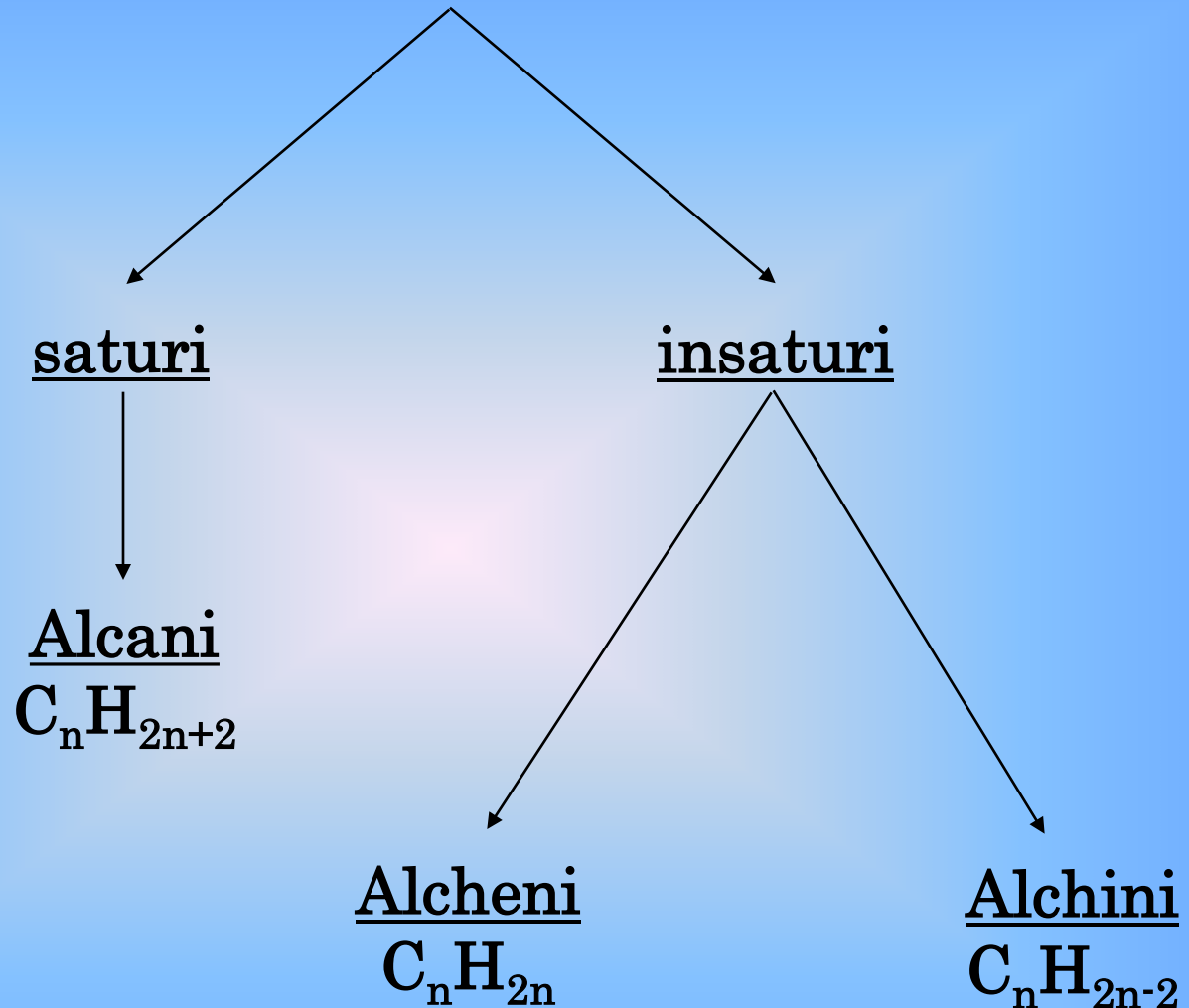
Organico : solventi clorurati

Organico: PCDD (diossine), PCDF (furani), PCB (fenili)

Organico: pesticidi

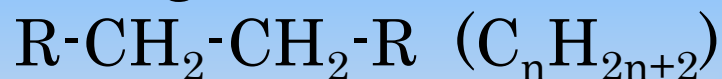
Biologico : batteri e virus da scarichi organici

IDROCARBURI ALIFATICI (a catena aperta) Paraffine



Idrocarburi Alifatici

Alcano (legame covalente singolo)



Alcheno (legame covalente doppio)



Ogni doppio legame riduce il numero di atomi di idrogeno di 2.

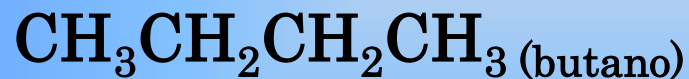
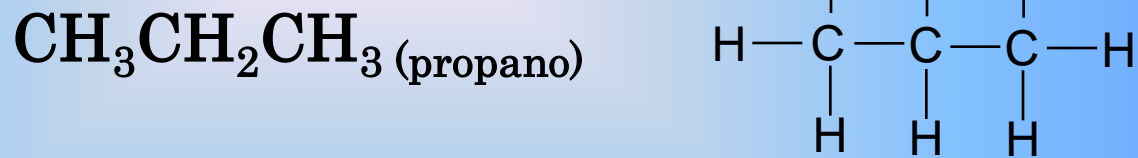
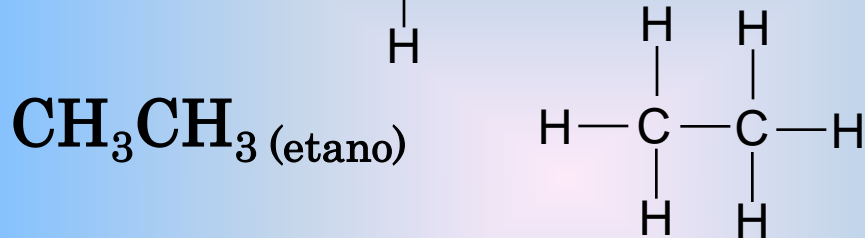
Alchino (legame covalente triplo)



Ogni triplo legame riduce il numero di atomi di idrogeno di 4.

Alcani

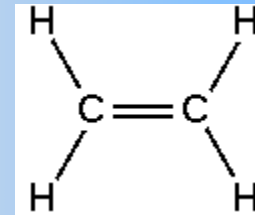
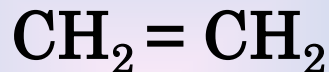
composti organici costituiti solamente da carbonio e idrogeno con formula generica C_nH_{2n+2}



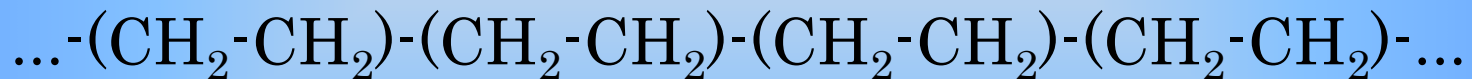
Alcheni

composti organici costituiti da carbonio e idrogeno con formula generica C_nH_{2n} e caratterizzati da doppi legami

Il più semplice alcheno è l'etilene (o etene)



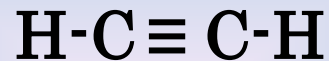
Produce per addizione a sé stesso uno dei più semplici polimeri conosciuti, il polietene, o polietilene.



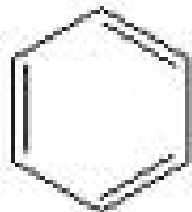
Alchini

composti organici costituiti carbonio e idrogeno con formula generica $C_nH_{(2n-2)}$ e caratterizzati da tripli legami

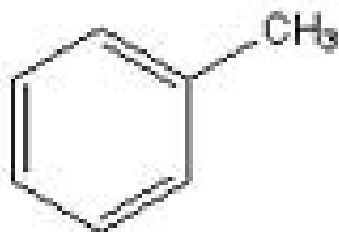
Il più semplice alcheno è l'acetilene,



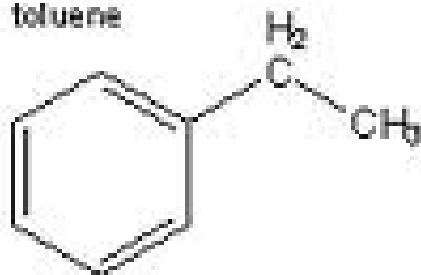
BTEX



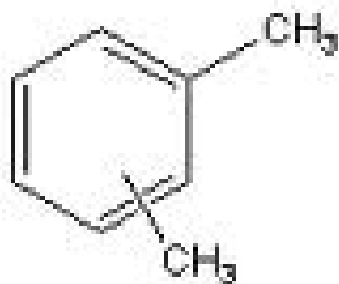
benzene



toluene

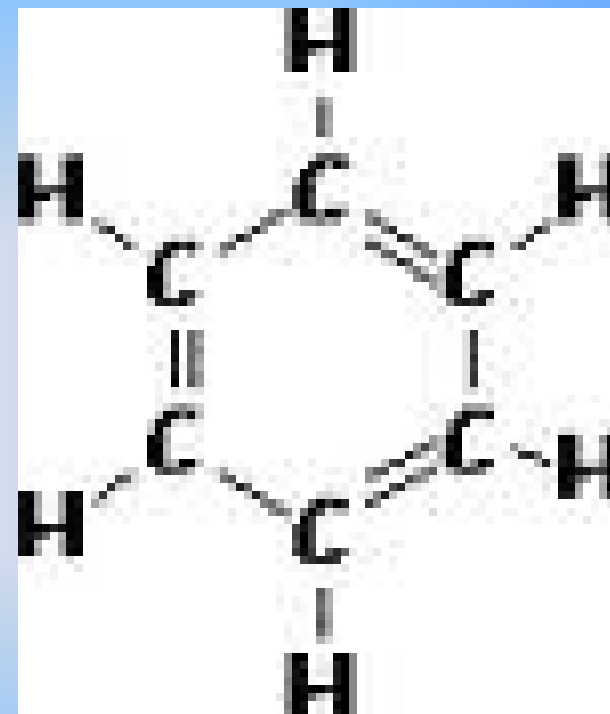


ethylbenzene



xylenes

BENZENE



Sample Petroleum Product Weight Compositions

	Fresh Gasoline	Weathered Gasoline	Fresh Diesel	Weathered Diesel	Mineral Oil	Bunker C
<u>Aliphatics</u>						
EC >5-6	0.2300	0.0920	0.0000	0.0010	0.0000	0.0000
EC >6-8	0.2200	0.2750	0.0000	0.0010	0.0000	0.0000
EC >8-10	0.0900	0.1200	0.0200	0.0110	0.0010	0.0000
EC >10-12	0.0300	0.0130	0.0700	0.0600	0.0030	0.0000
EC >12-16	0.0000	0.0000	0.3500	0.3000	0.1600	0.0950
EC >16-21	0.0000	0.0000	0.3400	0.3700	0.7000	0.0790
EC >21-34	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1160
<u>Aromatics</u>						
Benzene	0.0250	0.0080	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Toluene	0.1200	0.0980	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Ethylbenzene	0.0200	0.0300	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Xylenes	0.1100	0.1300	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
EC >8-10	0.1300	0.2200	0.0100	0.0010	0.0010	0.0000
EC >10-12	0.0250	0.0140	0.0100	0.0060	0.0010	0.0000
EC >12-16	0.0000	0.0000	0.0800	0.0320	0.0070	0.1450
EC >16-21	0.0000	0.0000	0.1200	0.1880	0.0800	0.3610
EC >21-35	0.0000	0.0000	0.0000	0.0320	0.0460	0.2040

IDROCARBURI ALIFATICI CLORURATI

Gli idrocarburi alifatici clorurati (detti anche solventi clorurati o organoclorurati), sono composti di sintesi derivanti da idrocarburi alifatici con l'aggiunta di un alogeno quale il cloro (Cl).

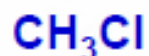
Tali sostanze sono quindi costituite da atomi di carbonio, idrogeno e cloro.

Gli alcani e gli alcheni clorurati sono discendenti dai rispettivi alcani o alcheni per sostituzione di uno o più atomi di Idrogeno con Cloro.

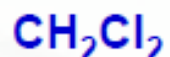
ALCANI CLORURATI



METANO



CLORURO DI METILE (MONOCLOROMETANO)



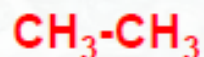
CLORURO DI METILENE (DICLOROMETANO)



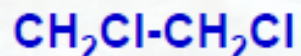
CLOROFORMIO (TRICLOROMETANO)



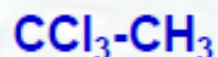
TETRACLORURO DI CARBONIO



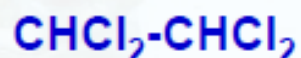
ETANO



1,2-DICLOROETANO



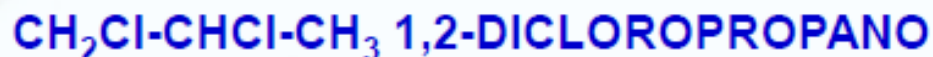
1,1,1-TRICLOROETANO



TETRACLORETANO

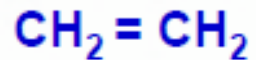


PROPANO

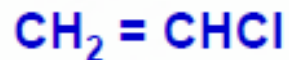


1,2-DICLOROPROPANO

ALCHENI CLORURATI



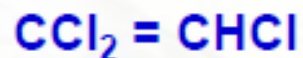
ETILENE



CLORURO DI VINILE



1,2-DICLOROETILENE



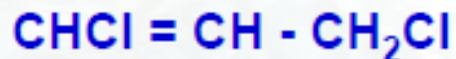
TRICLOROETILENE (TRIELINA)



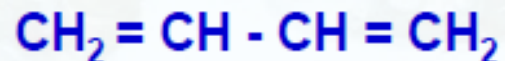
TETRACLOROETILENE (PERCLOROETILENE)



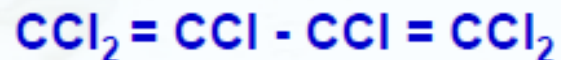
PROPENE



1,3-DICLOROPROPENE



BUTADIENE



ESACLORO-1:3-BUTADIENE

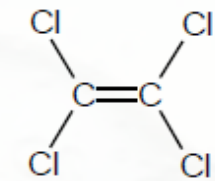
alcani clorurati :

1,1,1 e 1,1,2- Tricloroetano , 1,1 e 1,2-Dicloroetano, i quali, degradandosi in molecole più semplici, tramite una successiva dechlorinazione, danno luogo ad Etano (C_2H_6), clorometano, triclorometano (cloroformio)....

alcheni clorurati :

Tetracloroetilene, detto anche Percloroetilene (PCE) ed il Tricloroetilene (TCE), volgarmente meglio noto con il nome di Trielina, i quali, degradandosi in elementi meno clorurati, portano alla formazione di trans-1,2 Dicloroetilene e cis-1,2 Dicloroetilene (1,2DCE), 1,1 Dicloroetilene (1,1DCE), Cloroetilene o Cloruro di Etilene o Cloruro di Vinile (CVM) ed infine Etilene (C_2H_4).....

ALCUNE CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE GRUPPO ETILENI



PCE

Densità
(20°C) (g/ml)

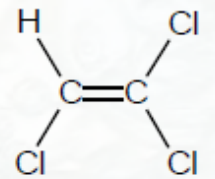
1.62

Solubilità
(25°C) (mg/l)

140

K_{oc}

263

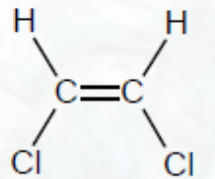


TCE

1.46

1100

137

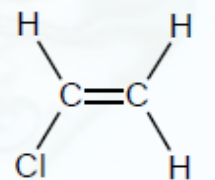


1,2 - DCE

1.21

3500

80



VC

0.91

2700

2.45

PROPRIETÀ CHIMICO FISICHE DEGLI IDROCARBURI CLORURATI

(Banca Dati ISS-SIPELS)

Composto	Solubilità [mg/litro]	Pressione di vapore [mm Hg]	Costante di Henry	Koc/Kd [ml/g]	log Kow
1,1,2,2-Tetracloroetano	2,97E+03	5,95E+00	1,41E-02	7,90E+01	2,39E+00
1,1,2-Tricloroetano	4,42E+03	2,42E+01	3,74E-02	5,01E+01	2,05E+00
1,1-Dicloroetilene	2,25E+03	6,04E+02	1,07E+00	5,89E+01	2,13E+00
1,2,3-Tricloropropano	1,90E+03	3,69E+00	1,55E-02	9,72E+01	2,63E+00
1,2-Dicloroetano	8,52E+03	7,91E+01	4,01E-02	1,74E+01	1,47E+00
1,2-Dicloropropano	2,80E+03	4,97E+01	1,15E-01	4,37E+01	1,97E+00
Clorometano	5,24E+03	4,28E+03	3,95E-01	4,29E+00	9,10E-01
Cloruro di vinile	2,76E+03	2,66E+03	1,11E+00	1,86E+01	1,50E+00
Diclorometano	1,30E+04	4,38E+02	8,98E-02	1,00E+01	1,25E+00
Tetracloroetilene	2,00E+02	1,90E+01	7,54E-01	1,55E+02	2,67E+00
Tricloroetilene	1,10E+03	7,43E+01	4,22E-01	9,43E+01	2,71E+00
Triclorometano	7,92E+03	1,97E+02	1,50E-01	3,98E+01	1,92E+00
Esaclorobutadiene	3,23E+00	2,20E-01	3,34E-01	2,85E+02	4,81E+00
1,1,1-Tricloroetano	1,33E+03	1,24E+02	7,05E-01	1,35E+02	2,48E+00
1,1-Dicloroetano	5,06E+03	2,27E+02	2,30E-01	5,34E+01	1,79E+00
cis-1,2-Dicloroetilene	3,50E+03	2,03E+02	1,67E-01	3,55E+01	1,86E+00
trans-1,2-Dicloroetilene	6,30E+03	3,30E+02	3,85E-01	3,80E+01	2,07E+00
1,2-dicloroetilene	6,30E+03	3,30E+02	3,85E-01	3,80E+01	1,86E+00

IDROCARBURI ALIFATICI ALOGENATI

Rispetto al precedente gruppo, i composti alifatici alogenati contengono anche uno o più atomi di Br.

utilizzati come solventi per cere, grassi, olii, nella preparazione di prodotti chimici resistenti alle fiamme, di prodotti agrochimici, di agenti polimerizzanti ed ancora nei settori cosmetico, ospedaliero, farmaceutico, fotografico.

IPA-PAH

Idrocarburi Policiclici Aromatici-
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Origine antropica degli IPA:

- produzione/lavorazione di combustibili (particolarmente gasolio ed oli combustibili);
- cokerie;
- produzione e lavorazione grafite;
- trattamento del carbon fossile.
- reazioni secondarie a carico della sostanza organica nei processi di smaltimento dei rifiuti solidi (discariche e inceneritori).

Gli IPA rilasciati in atmosfera sono soggetti a differenti tipi di deposizione che possono essere gravitazionale (dry deposition) o dovuta alle precipitazioni (wet deposition).

PCDD

dibenzo-diossine policlorurate (diossine)

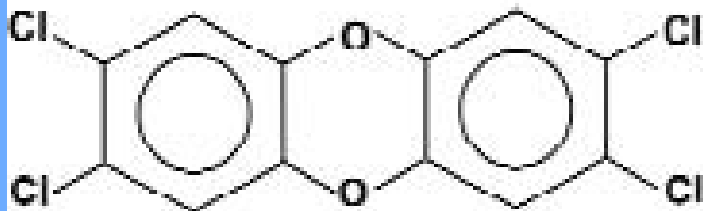
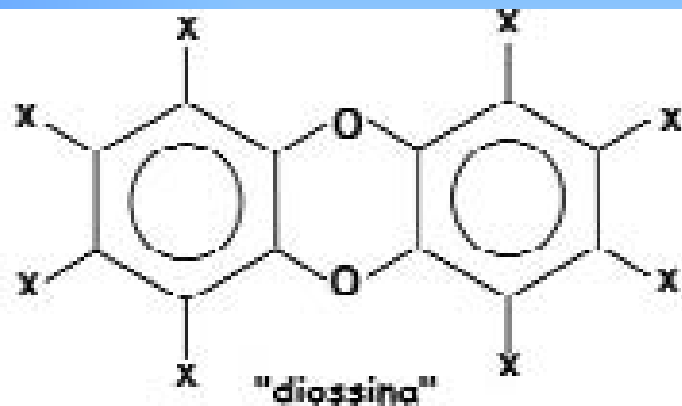
PCDF

dibenzo-furani policlorurati (furani)

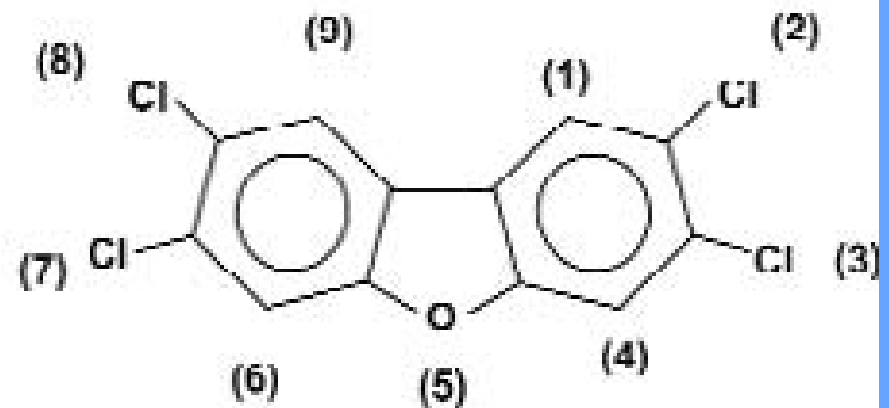
Diossine: caratterizzate dalla presenza di 2 anelli aromatici legati da due “ponti ossigeno”, costituite da 75 congeneri (cioè molecole che, fissata la struttura degli atomi di C e O, variano per il numero e la posizione degli atomi di cloro).

Furani: caratterizzati dalla presenza di un solo ponte ossigeno che lega i due anelli aromatici e costituiti da 135 congeneri che, analogamente alle diossine, si differenziano in base al livello di clorurazione.

DIOSSINE E FURANI



2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina
(TCDD).



TCDF (2.3.7.8-tetraclorodibenzofurano)

ORIGINE DIOSSINE E FURANI:

- Inceneritori per rifiuti urbani (26%)
- Fonderie (18%)
- Inceneritori rifiuti ospedalieri (14%)
- Attività metallurgiche (4%)

Il restante 38% è attribuito a:

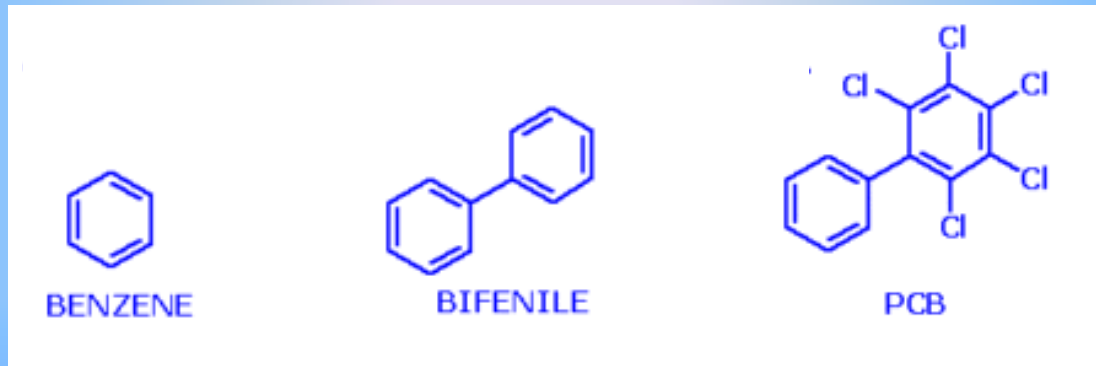
- Impianti riscaldamento domestico a legna
- Incendi
- Traffico

PCB

policlorobifenili

composti organici la cui struttura è assimilabile a quella del bifenile in cui gli atomi di idrogeno sono sostituiti da uno fino a dieci atomi di cloro.

La formula bruta generica dei PCB è $C_{12}H_{10-x}Cl_x$.



Sono sostanze chimiche prodotte deliberatamente. Esistono due tipi di utilizzo dei PCB:

- come fluidi dielettrici in apparecchiature elettriche; in questo caso le principali vie di contaminazione sono perdite, incendi, incidenti, scarichi illeciti e smaltimento inadeguato**
- come additivi per antiparassitari, ritardanti di fiamma, isolanti, vernici, carta carbone; in questi usi le principali fonti di contaminazione sono le discariche, la migrazione di particelle e l'emissione nell'atmosfera a seguito di evaporazione.**

I PCB sono stati impiegati anche come lubrificanti, fluidi per impianti di condizionamento.

FITOFARMACI

I fitofarmaci rappresentano una classe molto eterogenea di molecole organiche che comprende sia composti organici alifatici ciclici sia composti organici aromatici, entrambi caratterizzati dalla presenza di cloro nella molecola.

I fitofarmaci sono classificati in funzione del loro utilizzo: insetticidi, anticrittogamici o fungicidi, diserbanti ed erbicidi, acaricidi, antigermoglianti, conservanti, ecc.

Questi contaminanti sono costituiti da diverse famiglie caratterizzate da radicali e strutture proprie (es. organofosforati, organoclorurati, piretroidi, carbammati, triazolici, ecc.) .

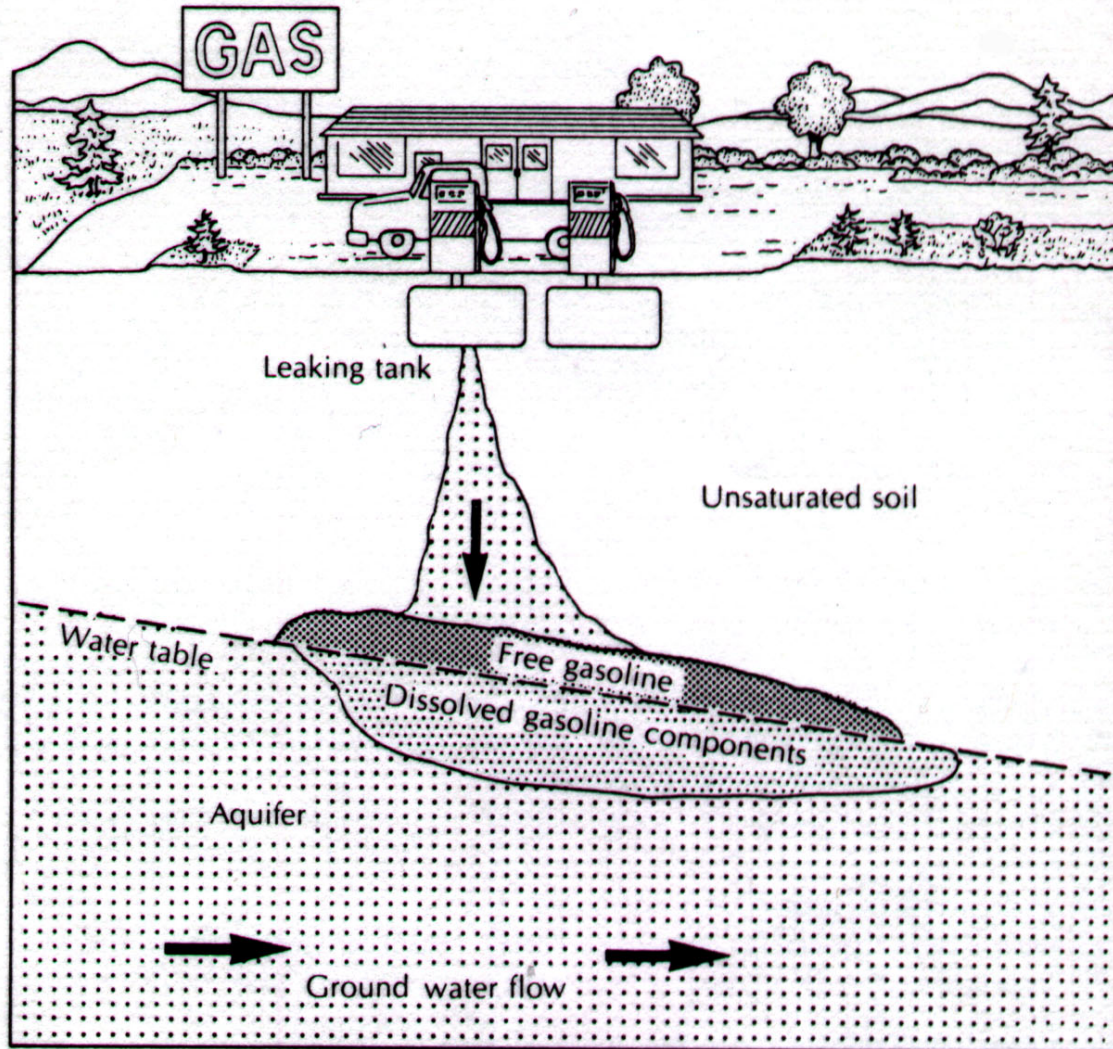
Lindano (esaclorocicloesano) : insetticida utilizzato per colture di cereali, frutta e verdura, aree boschive. Nel suolo il lindano è scarsamente volatile e lentamente viene lisciviato verso la falda. In ambiente aerobico è difficilmente degradabile, al contrario in ambiente anaerobico si degrada rapidamente.

Atrazina: erbicida “triazinico” utilizzato in Italia fino ai primi anni ‘90 per il controllo delle erbe infestanti in numerose colture (mais, canna da zucchero, pascoli) e in silvicolture. Questa molecola è presa come esempio per la sua elevata persistenza ambientale e diffusione, specie in passato, nelle acque superficiali e di falda

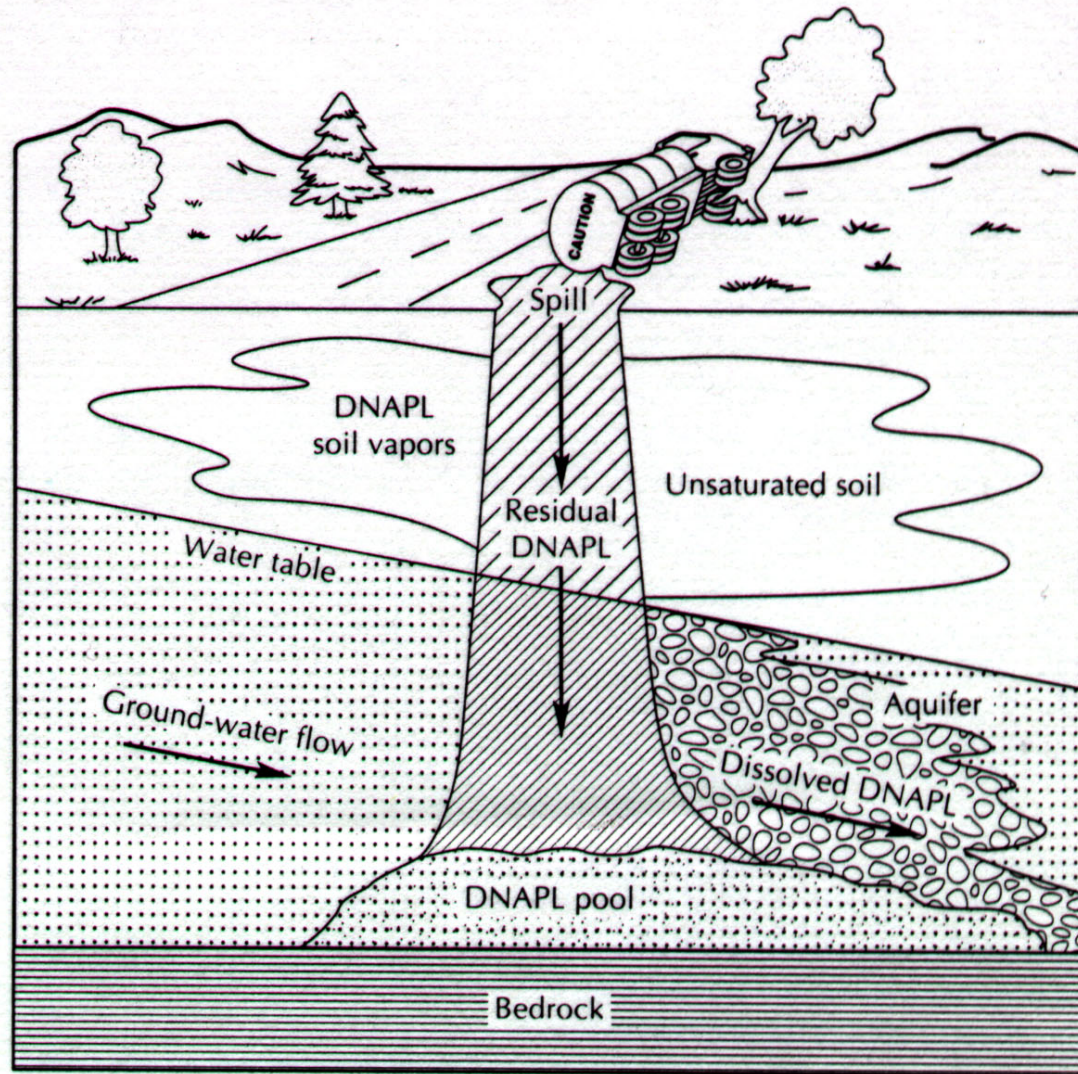
Cosa sono i NAPLs ?

- Fasi fluide contaminanti immiscibili che possono in parte sciogliersi nell'acqua a tassi molto bassi
- Possono essere più leggeri dell'acqua (LNAPL) o più densi dell'acqua (DNAPL)
- Si forma una fase liquida separata nel sottosuolo (fase pura, prodotto puro)
- Migrazione complessa governata da gravità, densità, forze capillari e granulometria e struttura del terreno

LNAPL (leggero)

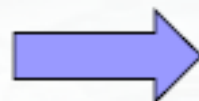


DNAPL (più denso)



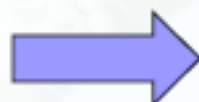
1 kg di NAPL può contaminare

100.000 L di acque
sotterranee a 10 mg/L di
valore limite



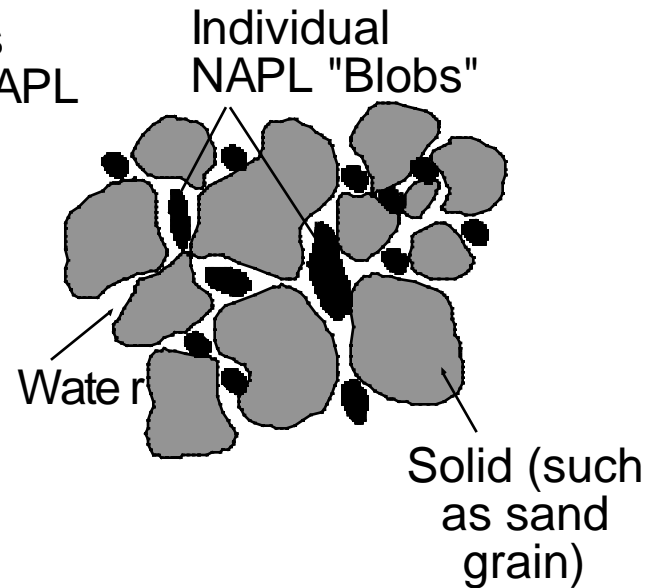
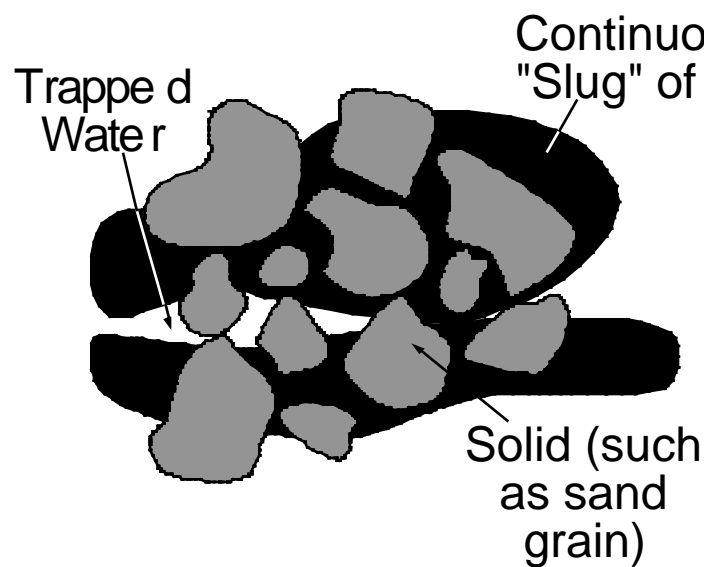
fino a 500 m³ di volume
di acquifero: per un
acquifero dello spessore
di 10 m si ha una
superficie di 50 m²

100.000.000 L di acque
sotterranee a 10 µg/L di
valore limite



fino a 500.000 m³ di
volume di acquifero: per un
acquifero dello spessore di
10 m si ha una superficie di
50.000 m² (5 ha)

Fase libera e Residua



La fase libera NAPL è una massa continua di NAPL che può scorrere sotto azione di un gradiente idraulico

La fase residua NAPL è intrappolata nei pori fra i granuli e non può essere facilmente rimossa in modo idraulico

Wettability (bagnabilità)

- Il fluido che preferisce stare attaccato alla matrice solida è detto bagnante
- Il fluido espulso è detto non bagnante
- Acqua è quasi sempre bagnante rispetto all'aria e NAPL
- NAPL è bagnante rispetto all'aria ma non rispetto all'acqua

Bagnabilità (“wetting”)

Testing fluid: water
Background fluid: NAPL

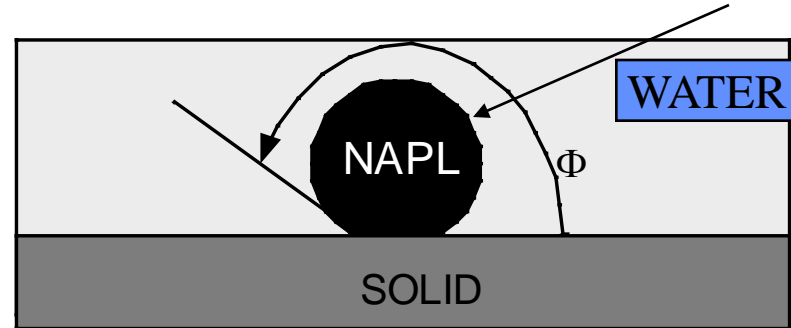
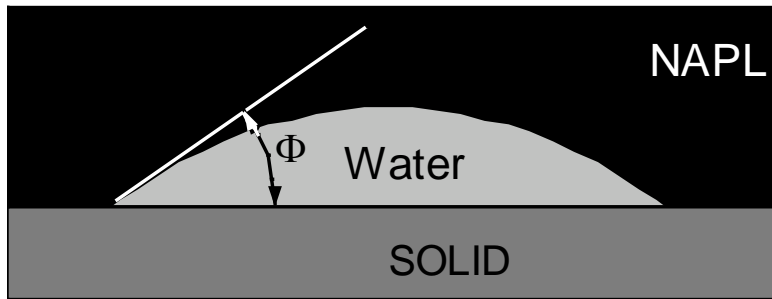
$$\Phi < 70^\circ$$

Conclusion: Water is the wetting fluid

Testing fluid: NAPL
Background fluid: WATER

$$\Phi > 110^\circ$$

NAPL is Non wetting fluid

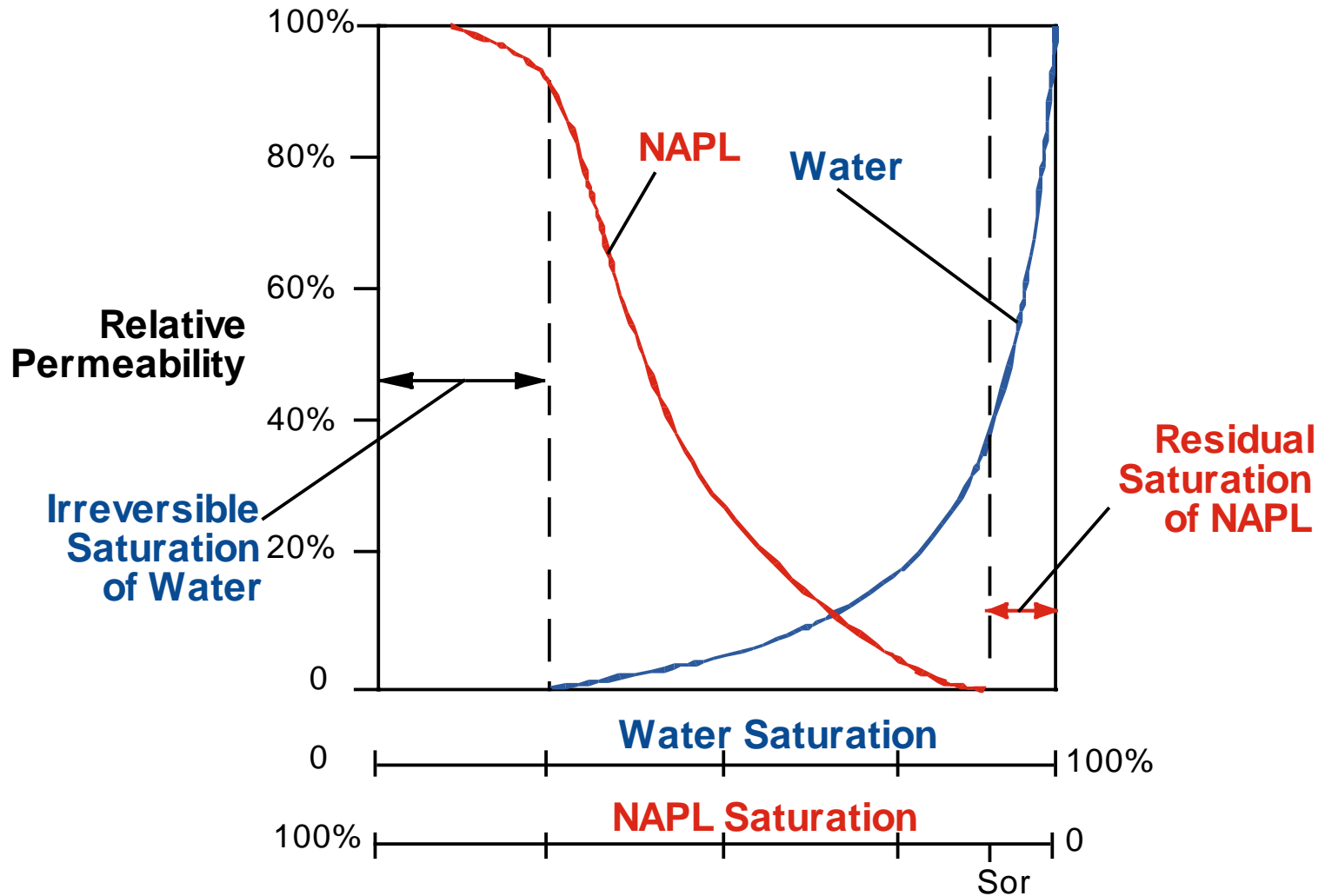


Φ = Contact Angle

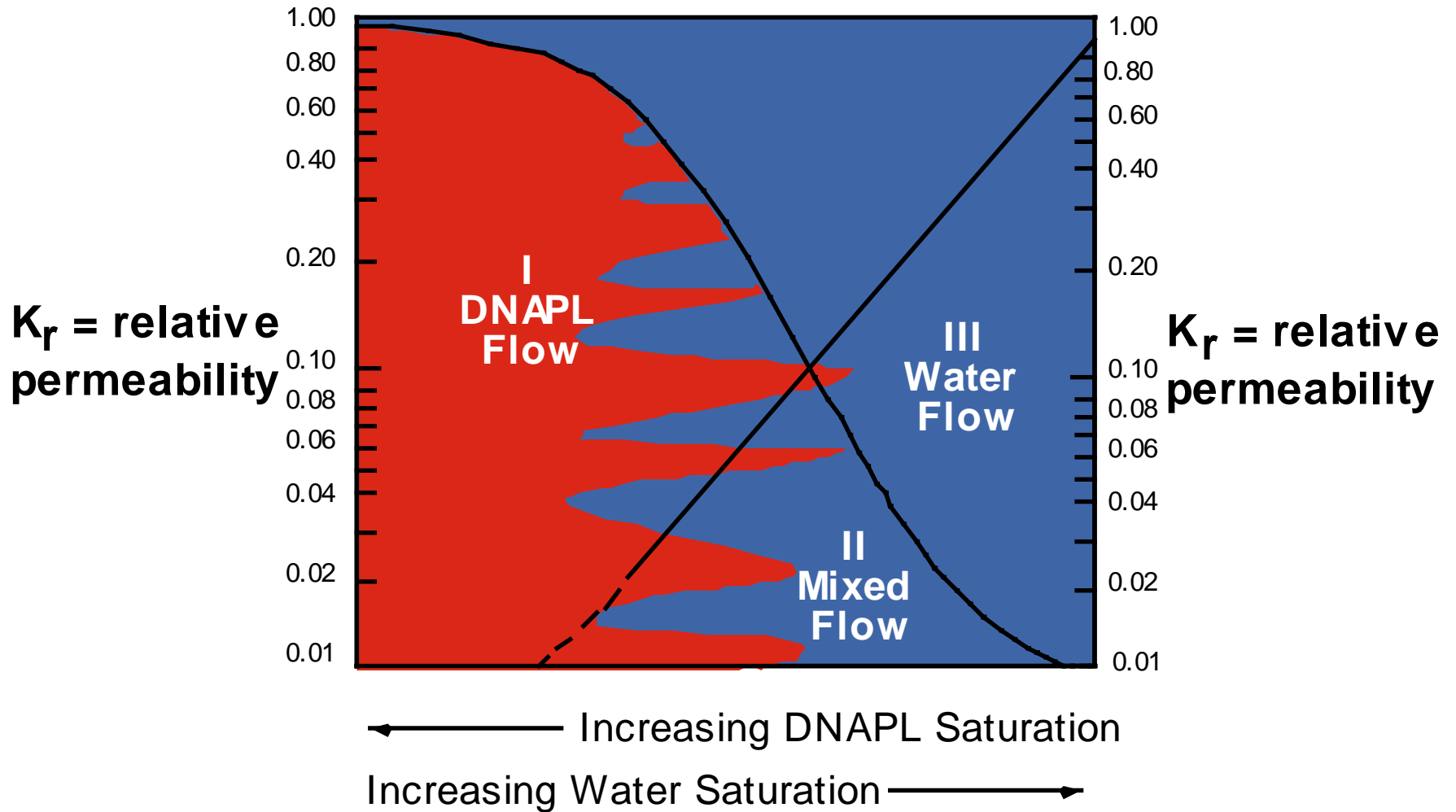
General Wetting Relationships for Air, Water, NAPL:

System	Wetting Fluid	Non-Wetting Fluid
air:water	water	air
air: NAPL	NAPL	air
water:NAPL	water	NAPL
air:NAPL:water	water > organic > air	air

Permeabilità relativa



Regimi di flusso



Partizione fra le fasi

- Fase pura (libera o residua), acquosa, gassosa e solida
- Partizione definita da 4 processi:
 - Volatilizzazione (Legge di Henry)
 - Dissoluzione (solubilità)
 - Adsorbimento (coefficiente di distribuzione)
 - Biodegradazione (soprattutto in fase acquosa)

VOLATILITA'

La **pressione di vapore** (Pa) di un composto rappresenta la tendenza dello stesso ad evaporare; essa viene espressa dalla pressione esercitata dalla fase gassosa di una sostanza quando essa è in condizioni di equilibrio.

La **costante di Henry**, comunemente definita come partizione tra l'aria e l'acqua di un determinato composto, è data dal rapporto tra la pressione parziale di un composto in fase gassosa e la sua solubilità e può essere espressa in $\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{moli}$.

Un'ulteriore forma di espressione della costante di Henry considera il **rapporto tra la concentrazione di un composto nella fase vapore e quella in fase acquosa**; essendo entrambe le concentrazioni espresse in moli/L , la costante di Henry diventa adimensionale.

ADSORBIMENTO DI COMPOSTI ORGANICI

Koc = coefficiente di partizione Carbonio organico/acqua (l/kg)

foc = frazione di carbonio organico del terreno

Kow = coefficiente di partizione n-ottanolo/acqua (indice della lipofilità o della igrofilicità di un composto)

Kd = $Koc \cdot foc$

$\log Koc = -0.21 + \log Kow$
1979)

(Karickhoff et al.,

fattore di ritardo $R = u_w / u_i$

u_w = velocità effettiva di filtrazione dell'acqua (m/s)

u_i = velocità effettiva di un composto trasportato dall'acqua (m/s)

$$R = 1 + Kd \frac{(1 - n) \rho_s}{n}$$

ρ_s = densità del materiale (kg/m³)
 $\rho_b = (1-n) \rho_s$ = densità apparente (kg/m³)
 n = porosità totale

DECADIMENTO O DEGRADAZIONE

$$\frac{\delta C}{\delta t} = -\lambda C^n \quad \lambda = \text{costante di decadimento}$$

Reazione di primo ordine (n=1)

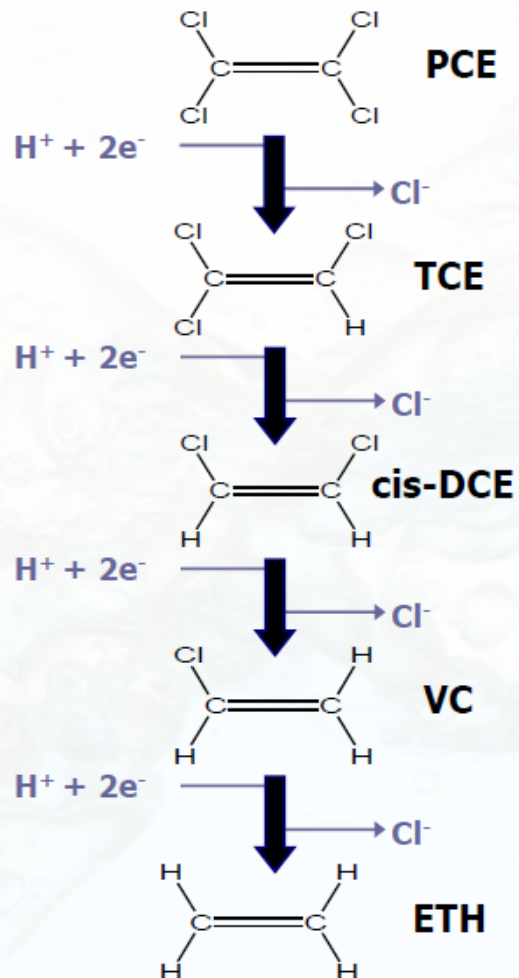
$$C = C_0 e^{-\lambda t}$$

essendo C_0 la concentrazione iniziale (mg/L) e C la concentrazione al tempo t

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T^{1/2}} = 0.693/T^{1/2}$$

con $T^{1/2}$ = tempo di dimezzamento di composti radioattivi o di degradazione di contaminanti

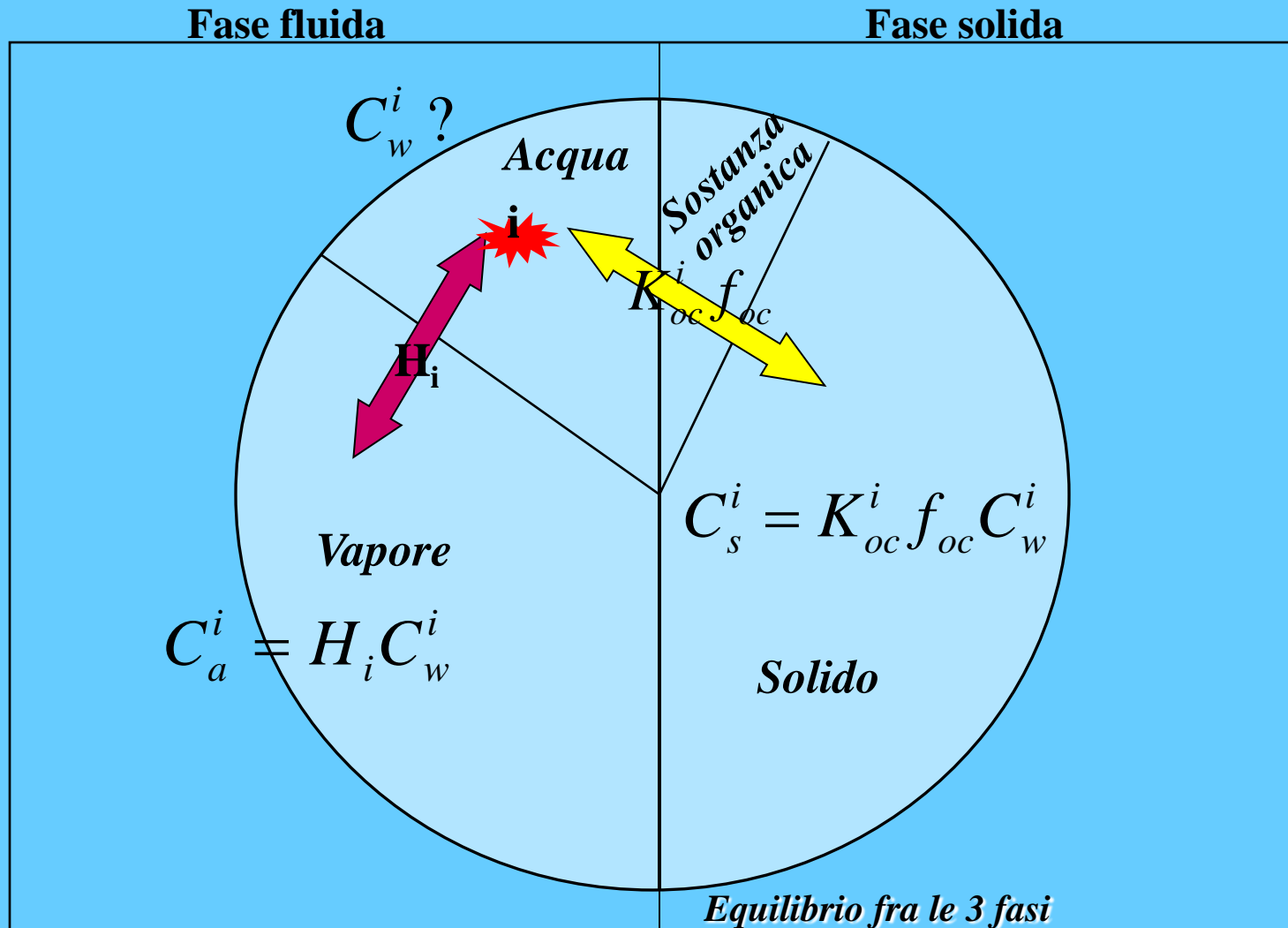
DECLORAZIONE RIDUTTIVA COMPLETA



- Coinvolge una serie di riduzioni a stadi
- In ogni stadio un atomo di Cloro è sostituito con un Idrogeno
- Ogni stadio è una riduzione: è necessario fornire un donatore di elettroni per sostenere il processo (H_2 , metanolo, etanolo...)
- VC e DCE sono spesso i prodotti finali dell'incompleta dechlorazione del PCE
- Il VC è più tossico del PCE di partenza

Equilibrio di fase e partizione @ no NAPL

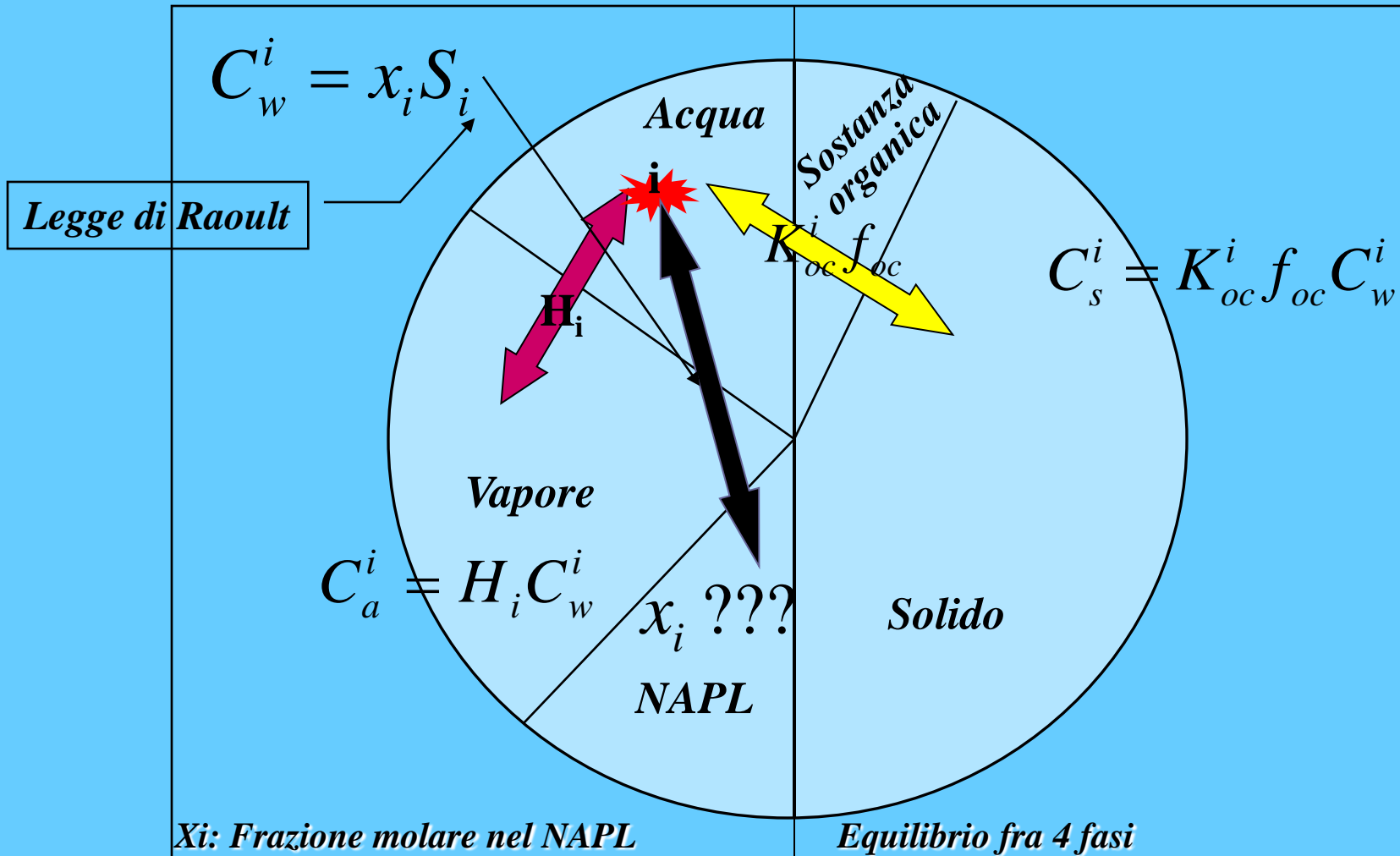
3 incognite- C_w , C_a , C_s : 3 equazioni di partizione



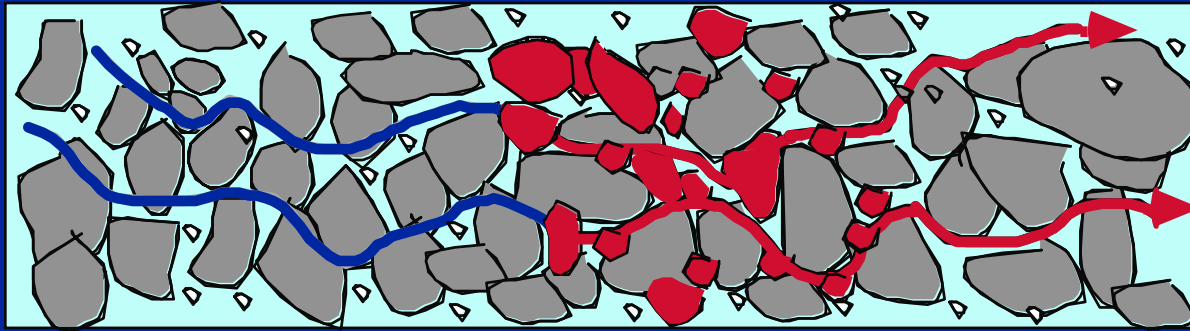
Equilibrio di fase e partizione @ NAPL esiste

Fase fluida

Fase solida



NAPL residuo: sorgente inesauribile

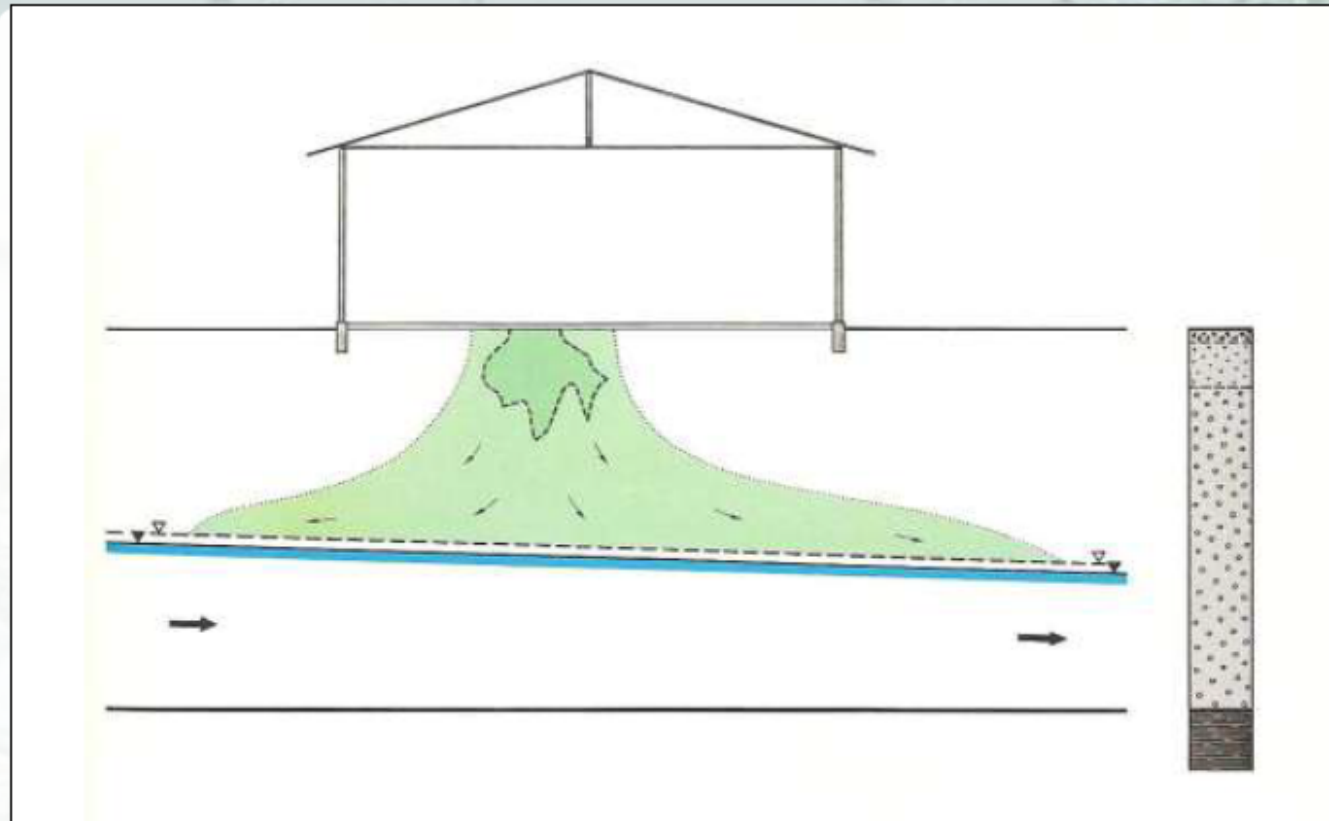


- Il residuo non si rimuove
- Va in soluzione lentamente
- Masse grandi comparate al tasso di dissoluzione

Sorgenti a lungo termine

- La massa totale di NAPL in un sito è spesso molte volte la massa totale di contaminante in soluzione
- 1 kg di NAPL può contaminare:
 - 100.000 L di acqua di falda a 10 mg/L, oppure
 - 100.000.000 L di acqua di falda a 10 µg/L
- Ci possono volere anche decenni per mandare in soluzione tutta una massa di NAPL

Sversamento modesto di composti organoalogenati nel mezzo insaturo e incremento della concentrazione nella fase gassosa (al di sopra della frangia capillare)



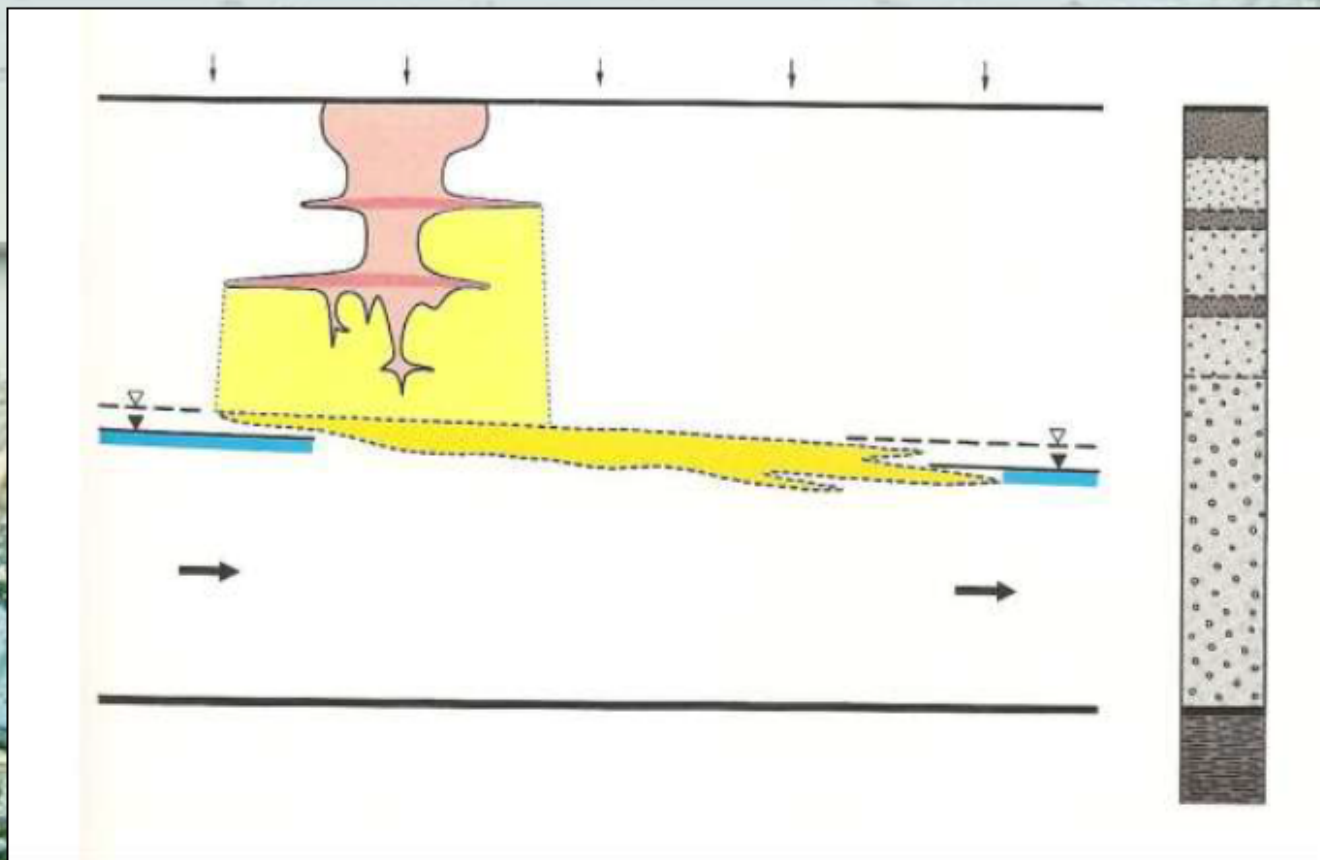
Scenario 1

Schwille F., 1988

Composti organoalogenati

-   saturazione residua in fase fluida (grado di saturazione)
-   in fase acquosa
-   in fase gassosa

Sversamento consistente di composti organoalogenati nel mezzo insaturo, ma non eccedente la sua capacità di ritenzione



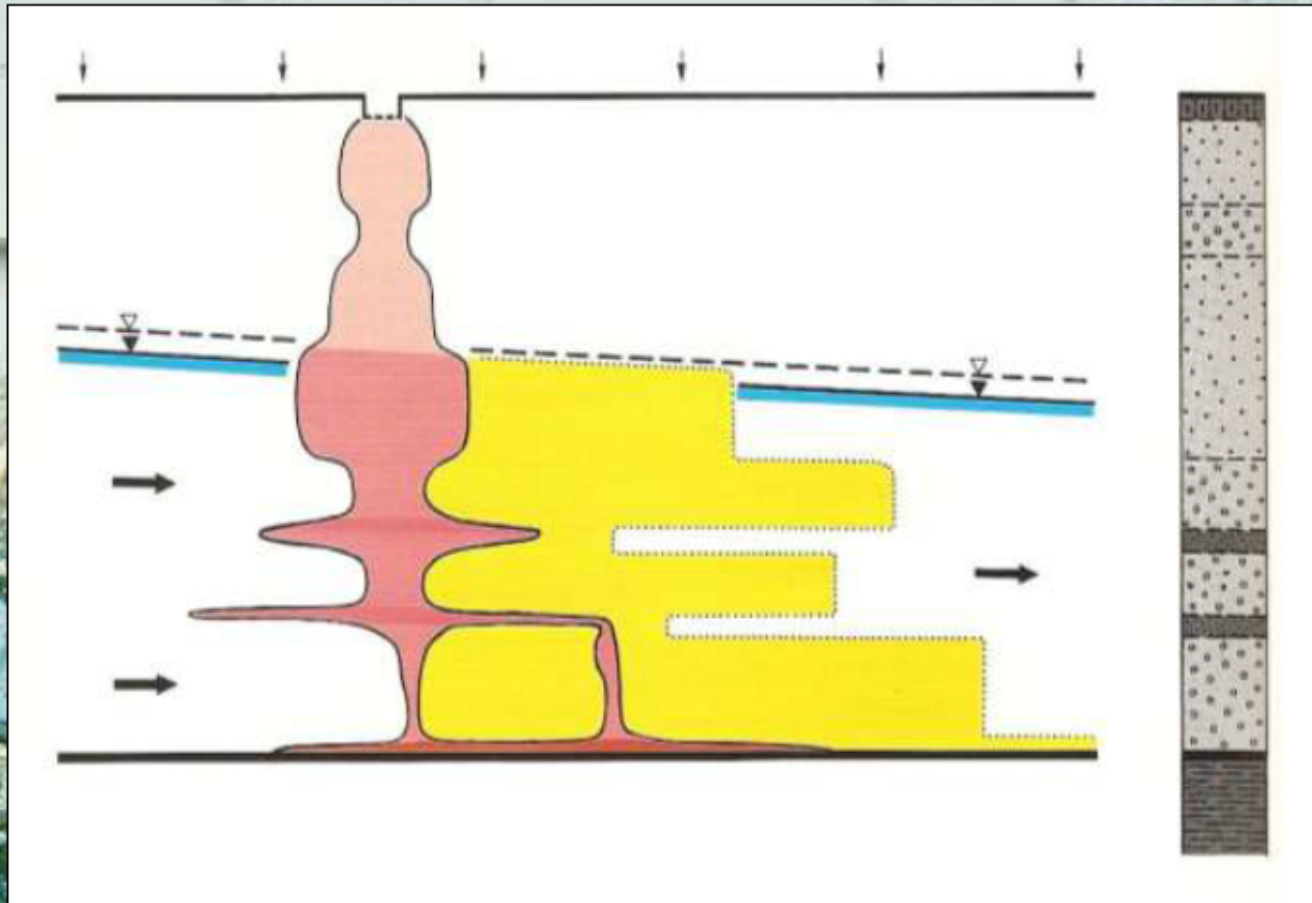
Scenario 2

Composti organoalogenati

- saturazione residua in fase fluida (grado di saturazione)
- in fase acquosa
- in fase gassosa

Schwille F., 1988

La massa che si infiltra di composti organoalogenati eccede la capacità di ritenzione dei mezzi insaturo e saturo e la fase liquida raggiunge il substrato impermeabile dell'acquifero

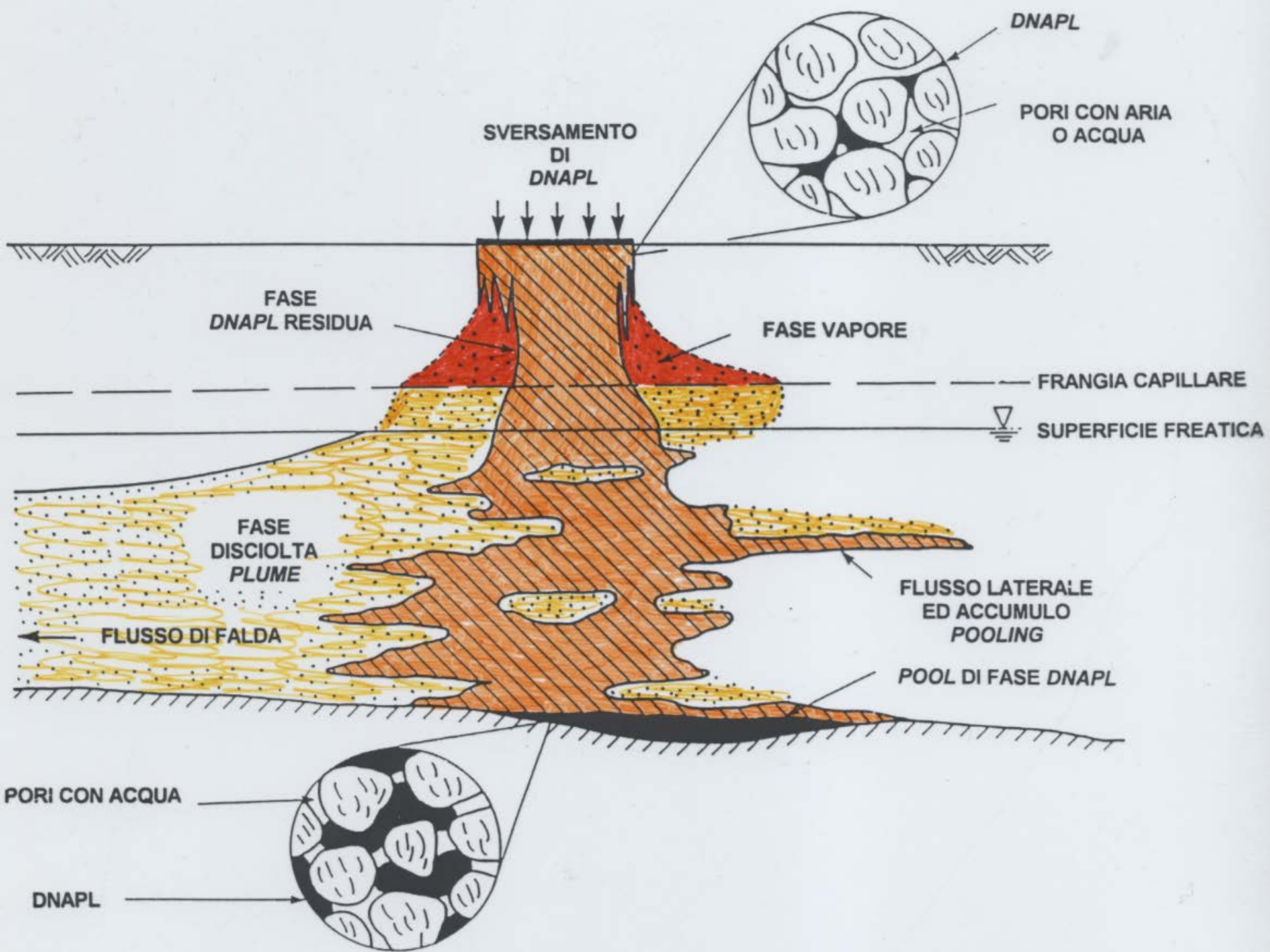


Scenario 3

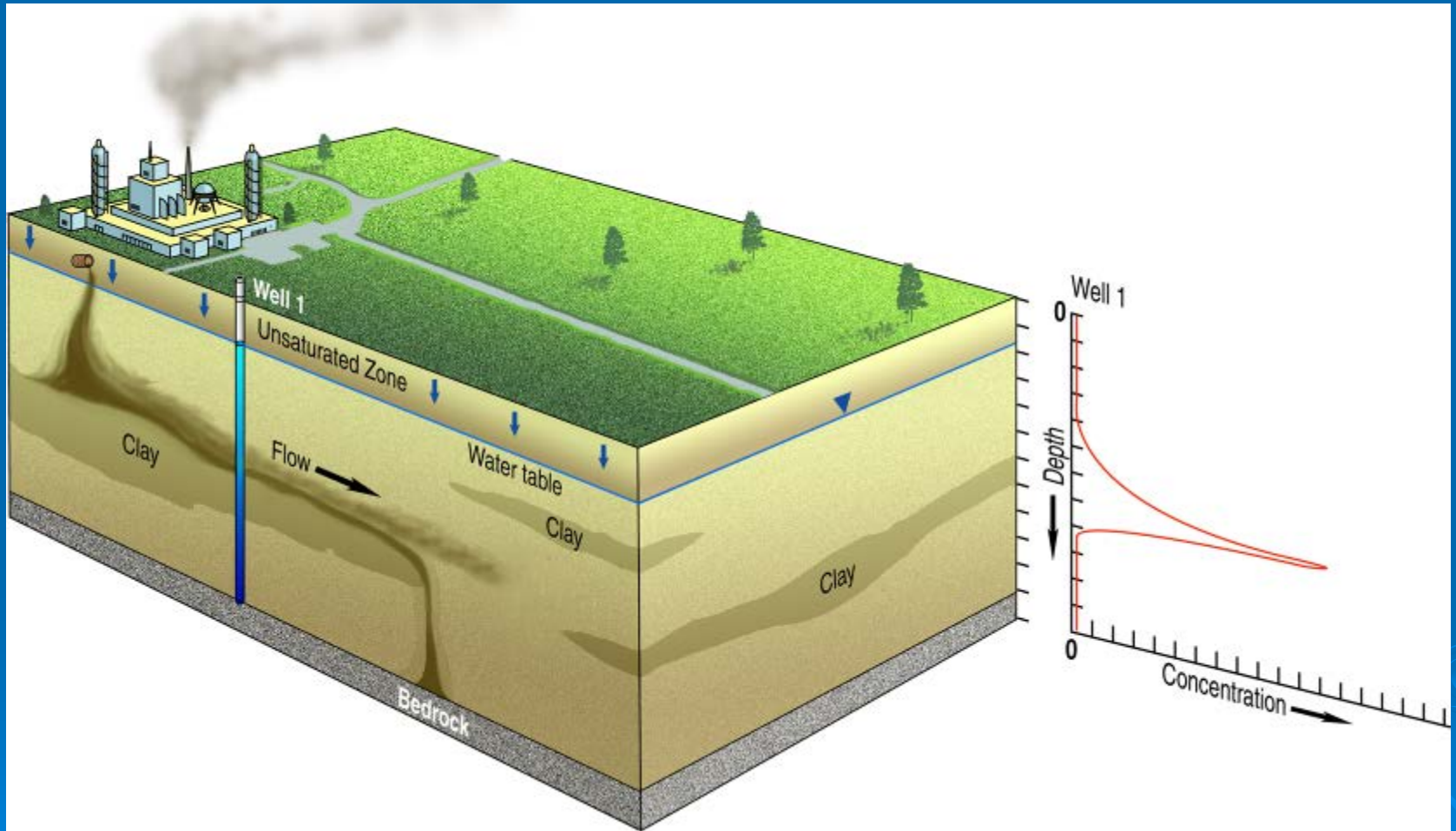
Composti organoalogenati

- salutazione residua in fase fluida (grado di saturazione)
- in fase acquosa
- in fase gassosa

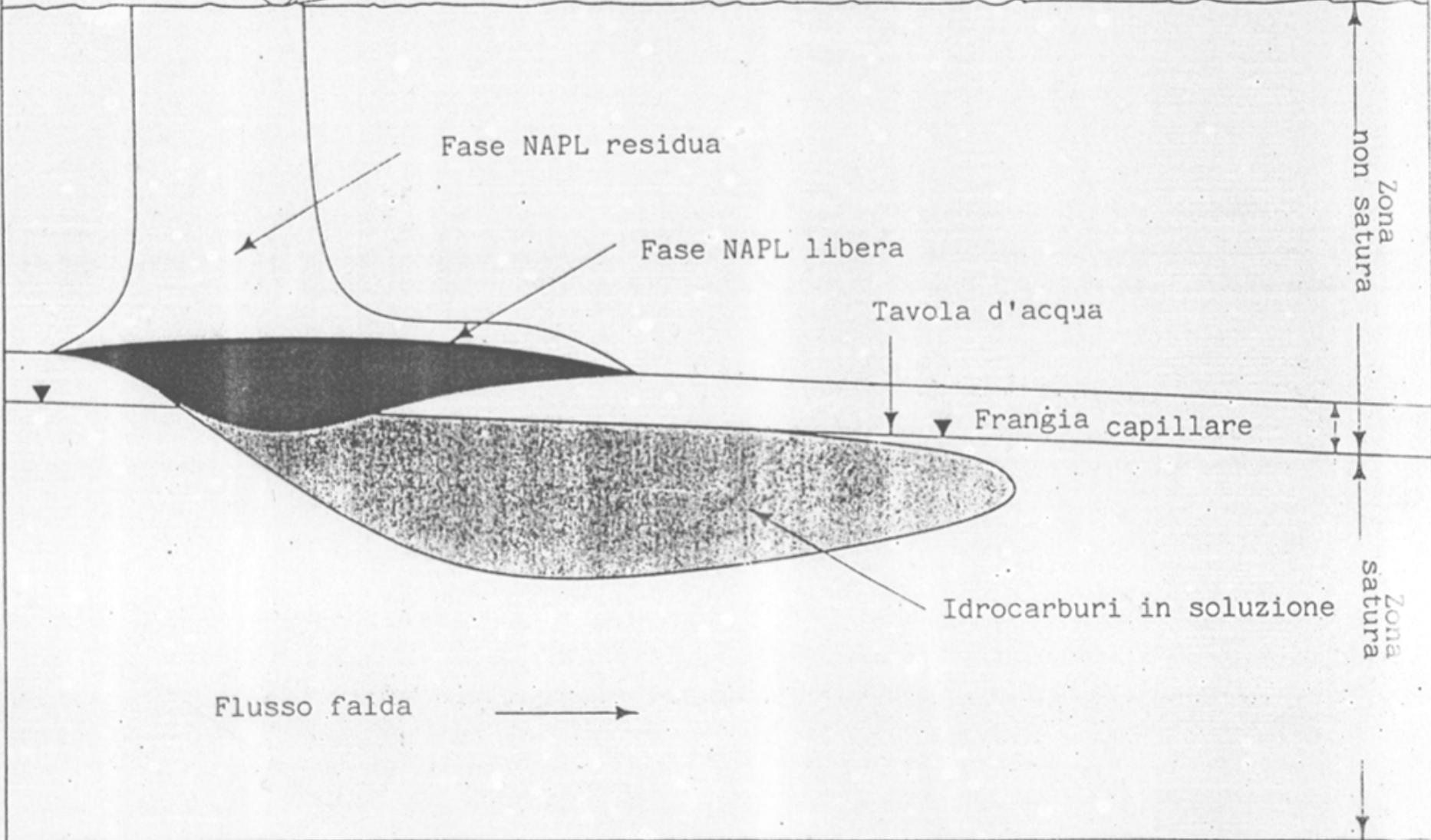
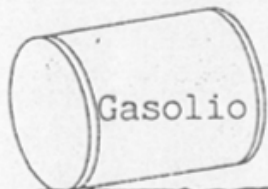
Schwille F., 1988



PCE nel sottosuolo



SURNATANTE E PLUME



Fase NAPL residua

Fase NAPL libera

Tavola d'acqua

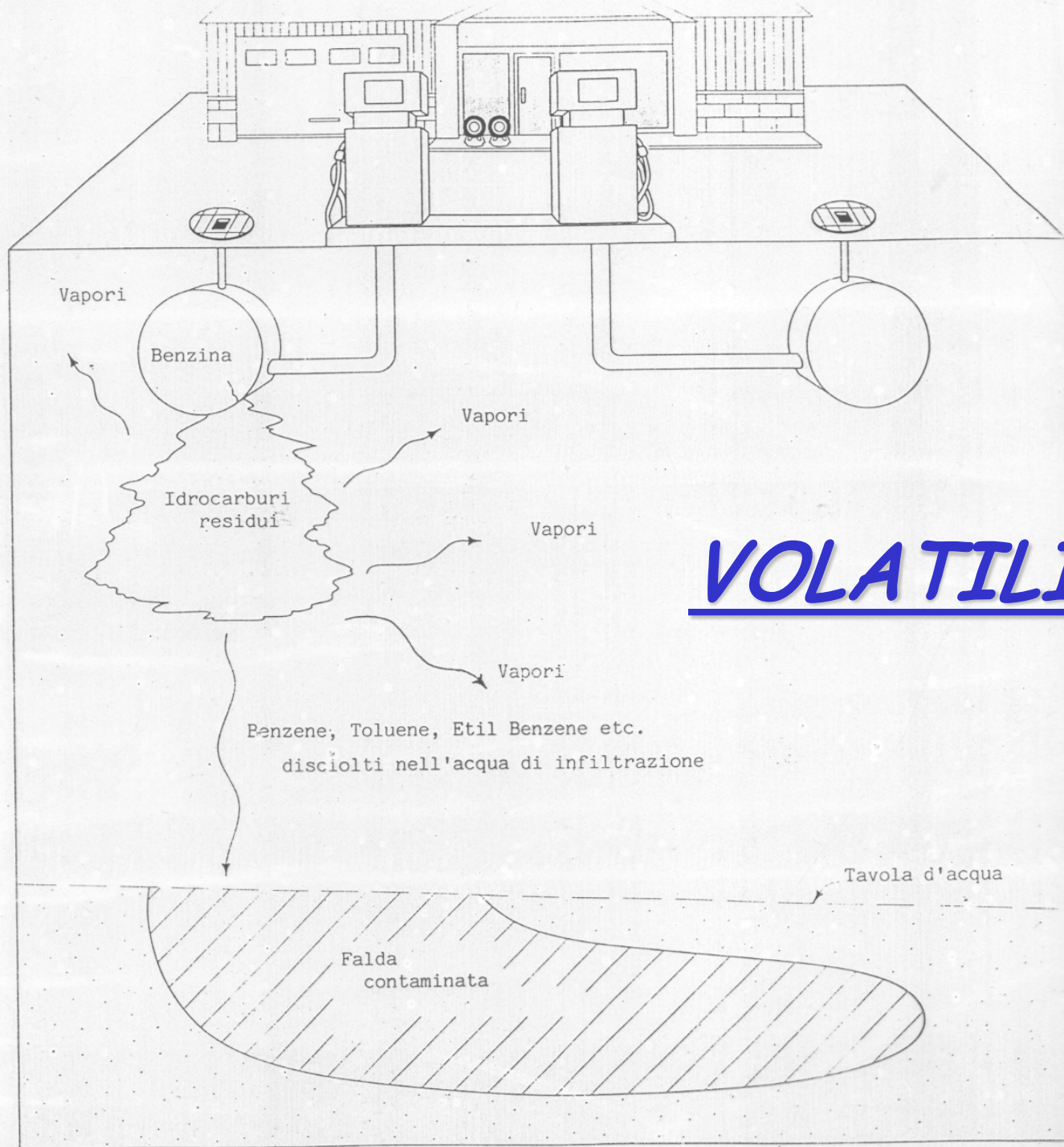
Frangia capillare

Idrocarburi in soluzione

Flusso falda

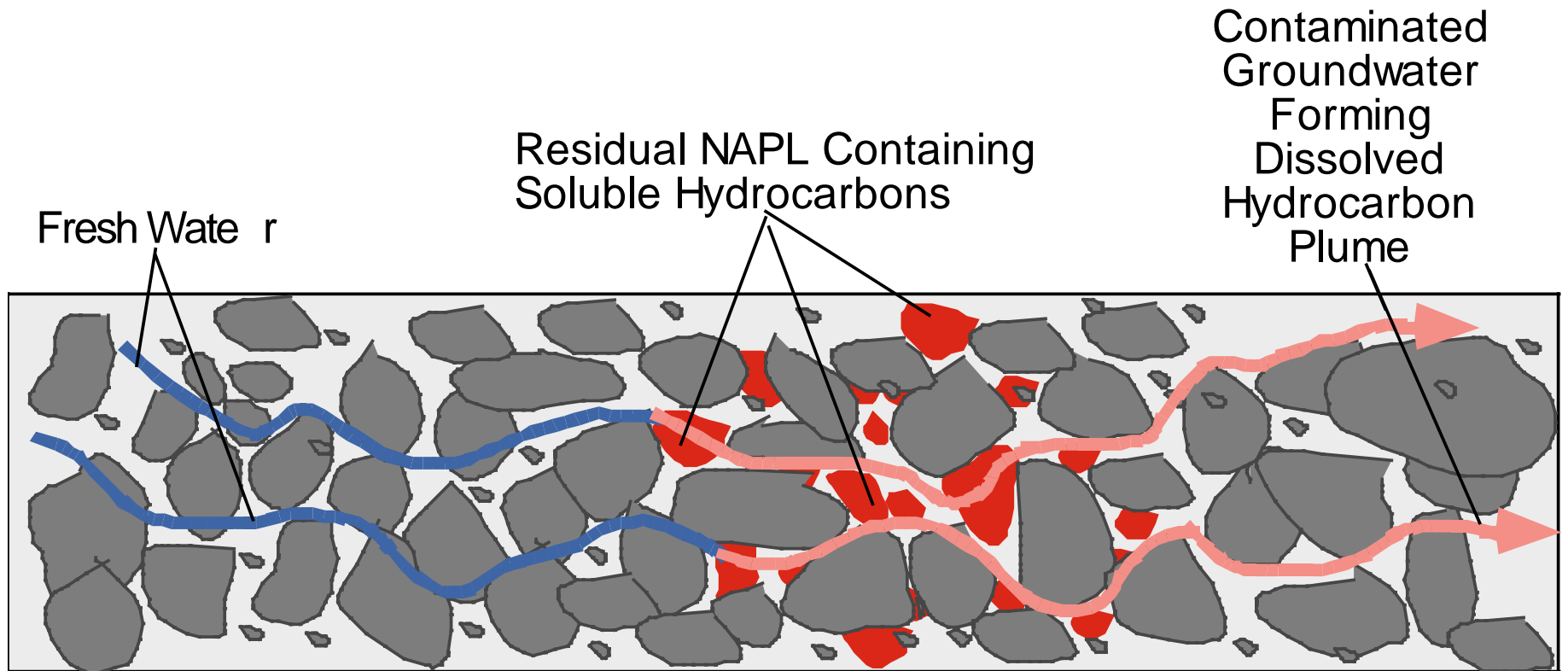
Zona non satura

Zona satura

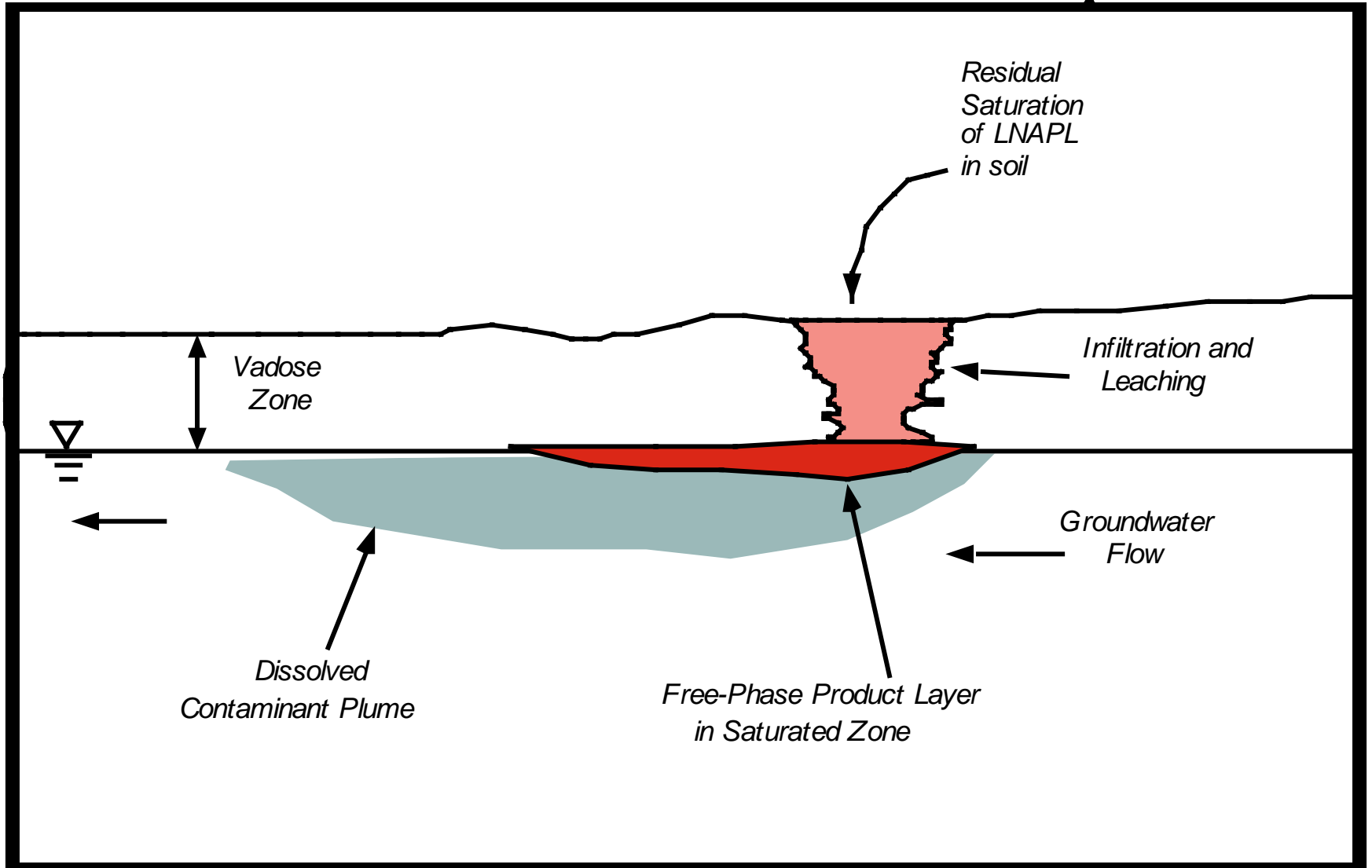


VOLATILIZZAZIONE

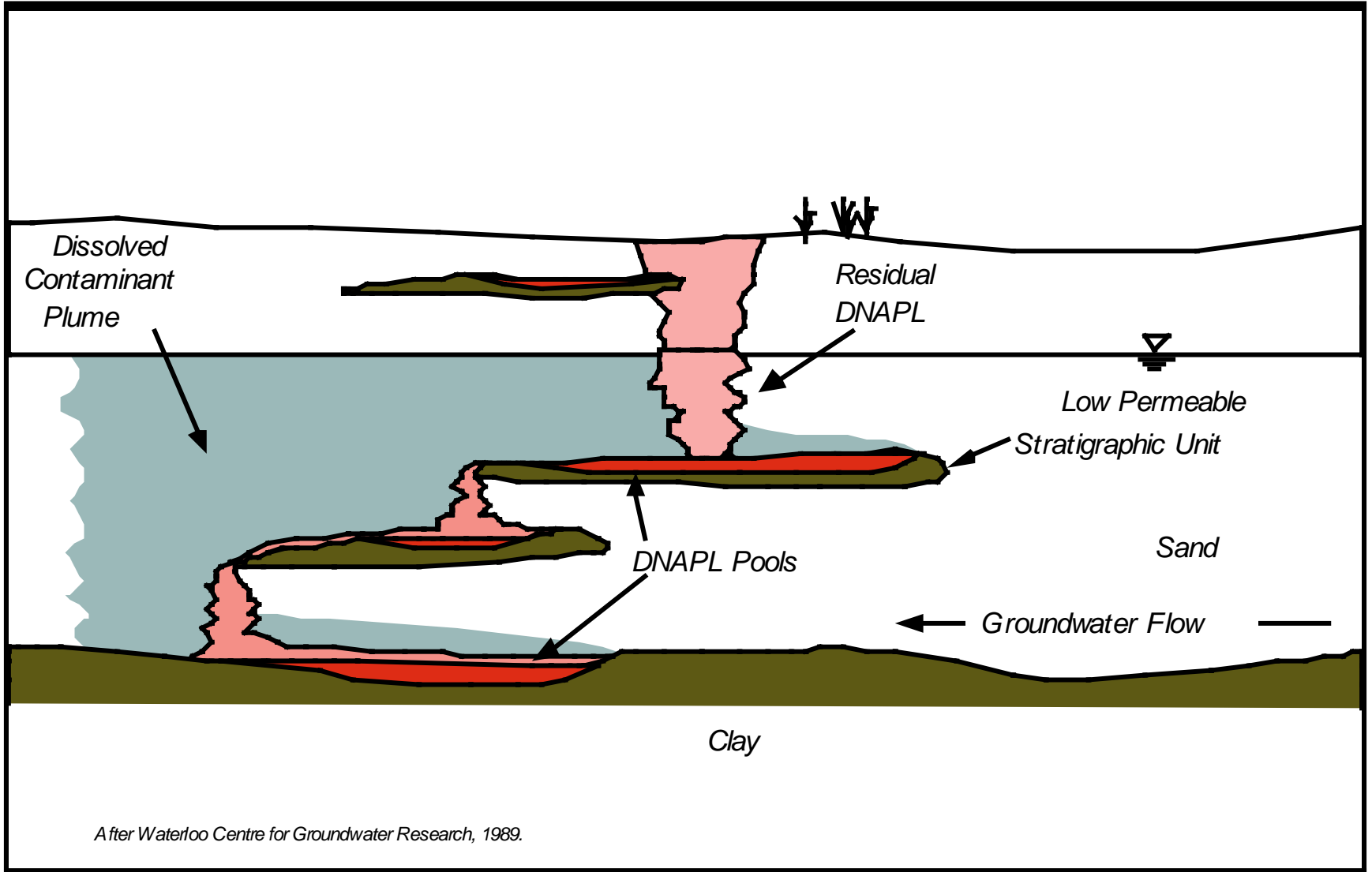
Dissoluzione del NAPL



LNAPL alla tavola d'acqua

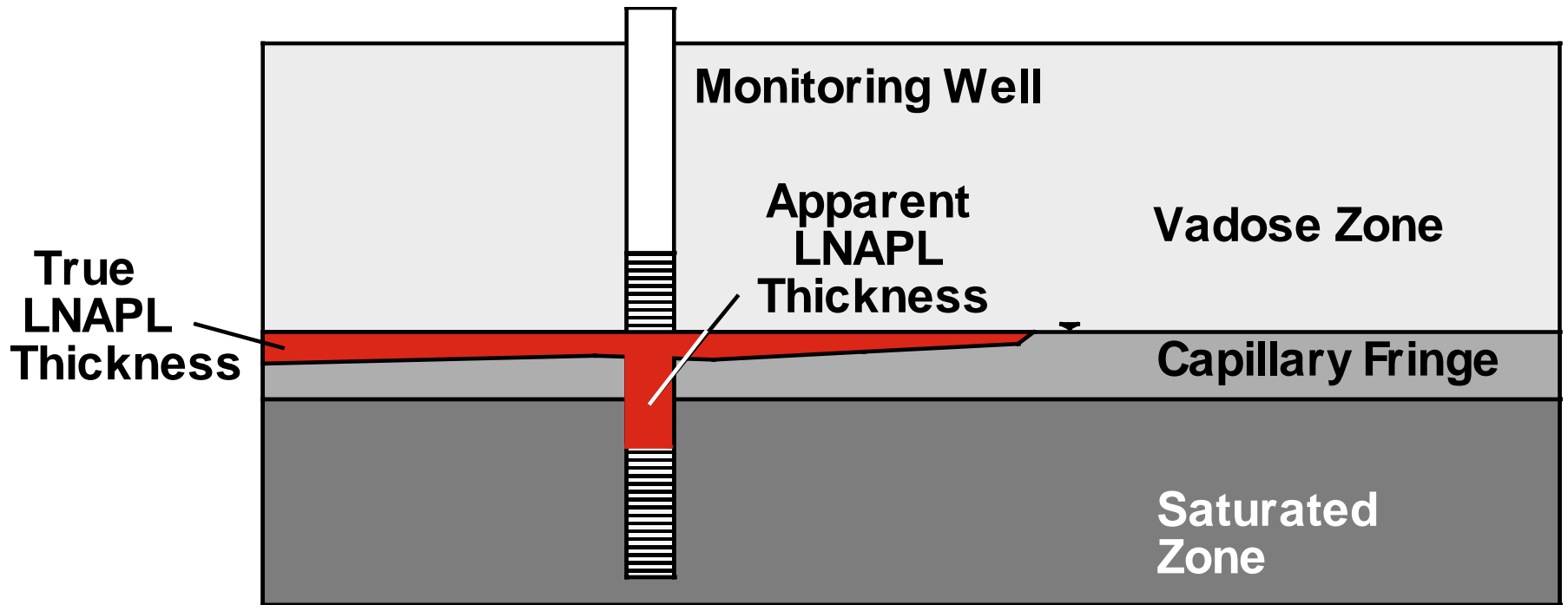


DNAPL affonda sotto



After Waterloo Centre for Groundwater Research, 1989.

Spessore apparente del surnatante

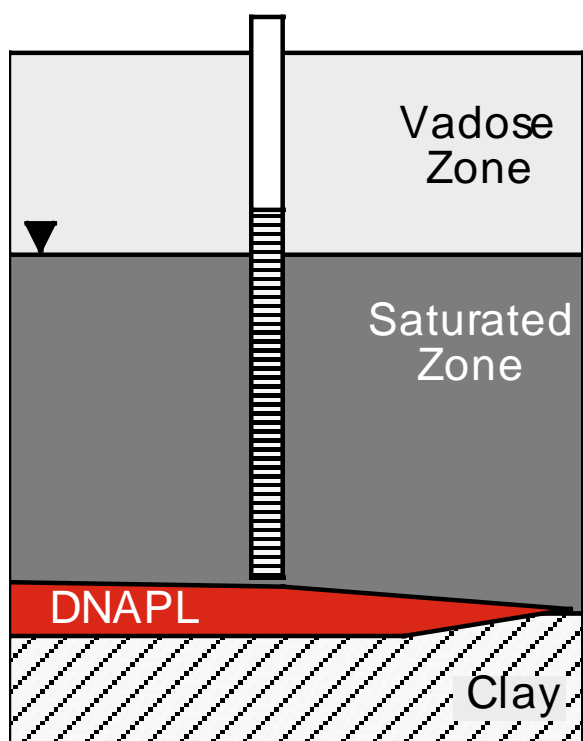


$$h_f \approx h_w \frac{\rho_w - \rho_{\text{LNAPL}}}{\rho_{\text{LNAPL}}}$$

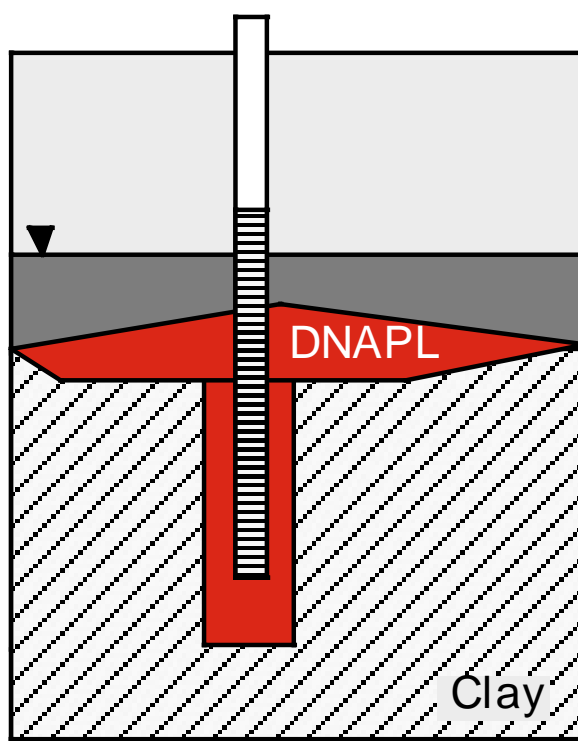
Spessore apparente del surnatante

- Lo spessore nel pozzo può essere da 2 a 10 volte maggiore dello spessore reale del surnatante

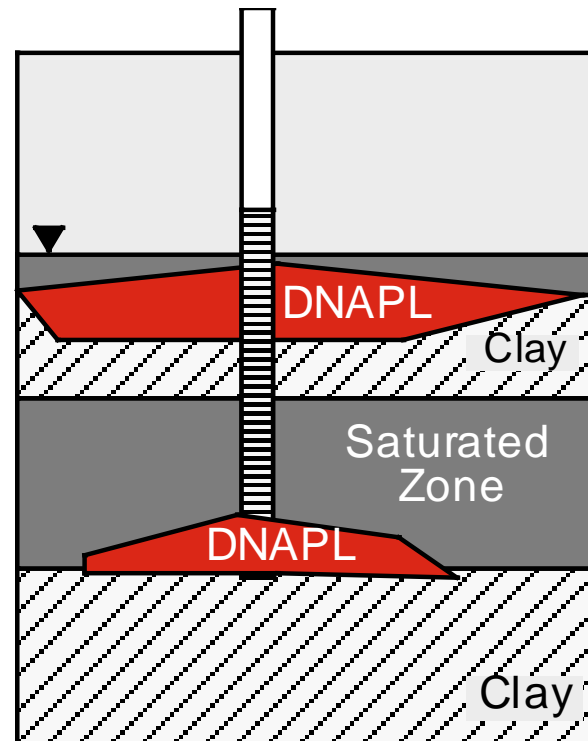
Problemi di individuazione dei DNAPL



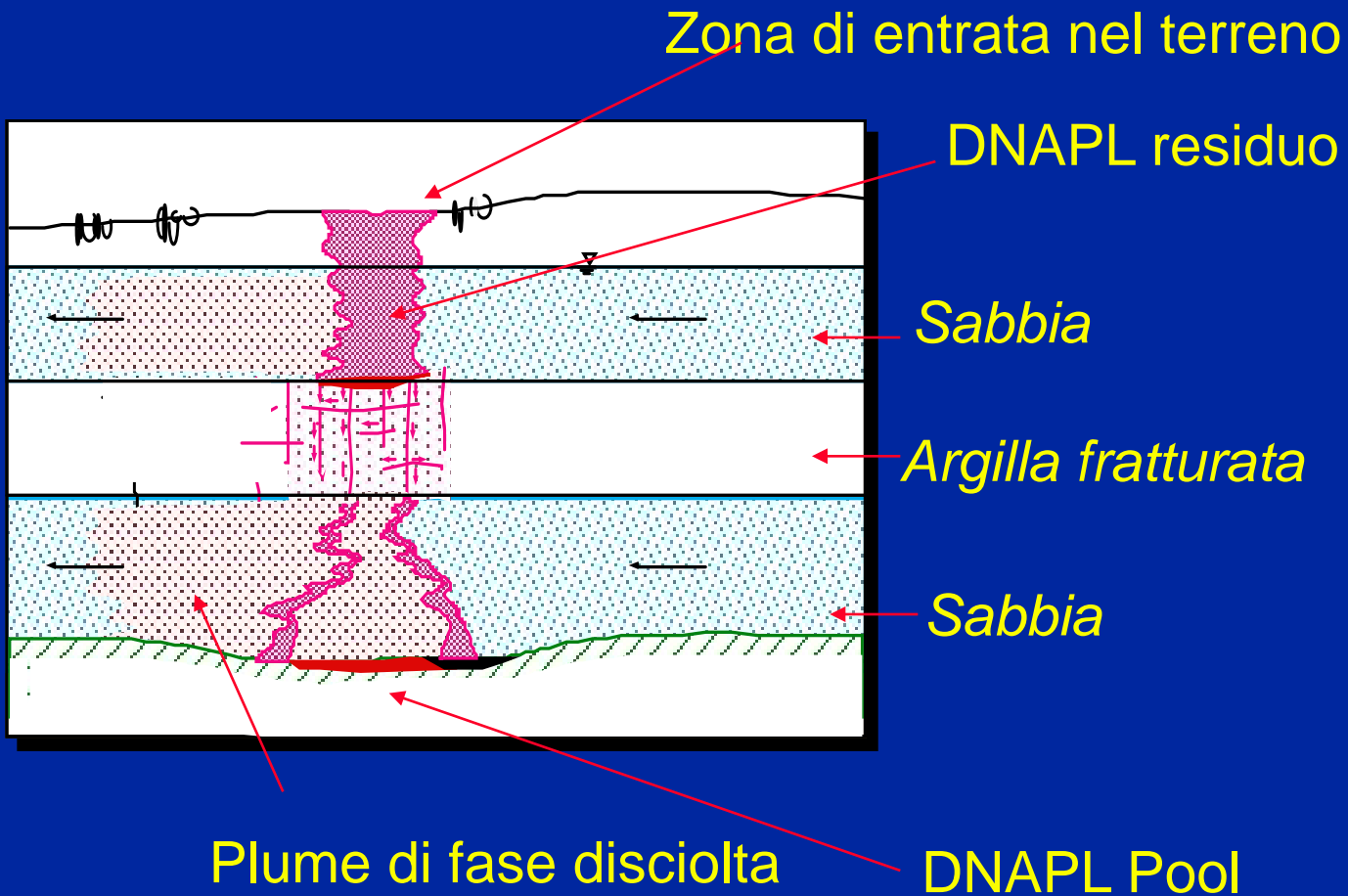
Screen Too High
Above Confining Unit
No Accumulation



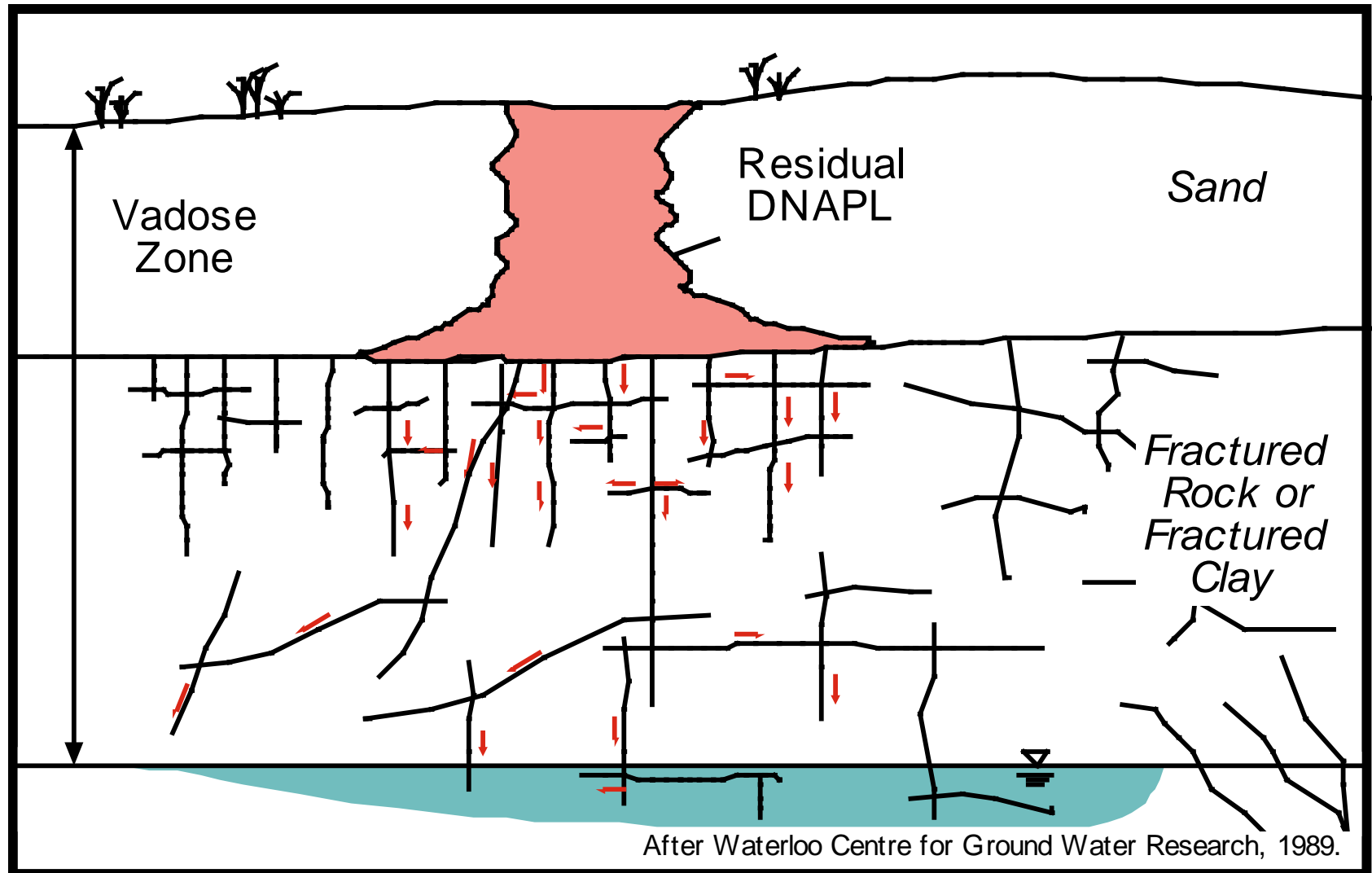
Screen Too Deep
Into Confining Unit
Too Much Accumulation



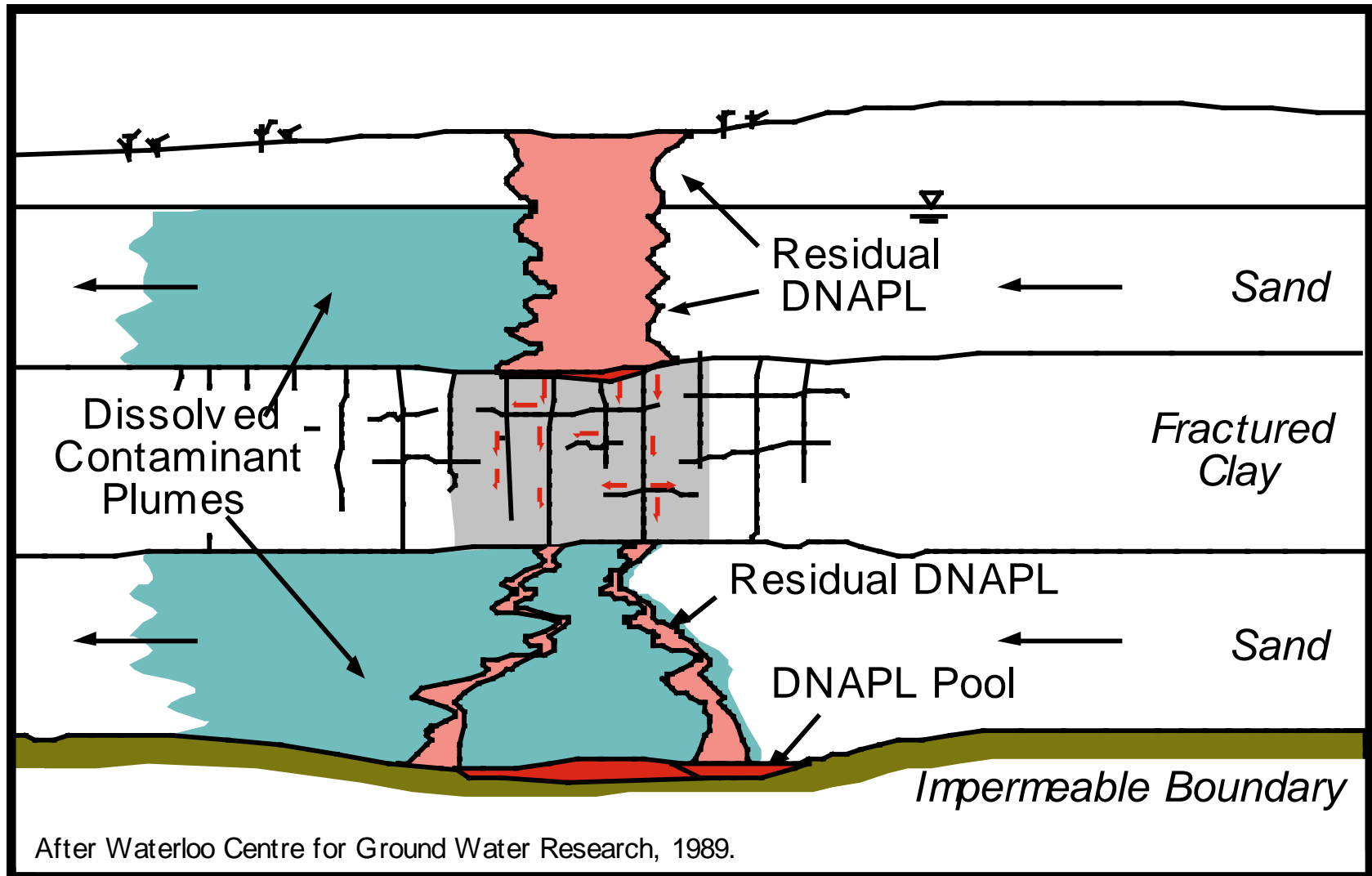
Screen Penetrates Clay Lens
Accumulation in Wrong
Place



Acquiferi fratturati



Strati a diversa K



After Waterloo Centre for Ground Water Research, 1989.

Per approfondire.....



Pranzini, pag. 223-239