

**REMTECH EXPO**

**REMTECH**

Campionatori passivi a base di LDPE per la stima del percorso di lisciviazione nella procedura di analisi di rischio: esiti delle prove di laboratorio.

*L. Zaninetta (Syndial), R. Borrelli - A. Oldani - F. Vago (Eni), D. Zingaretti - I. Verginelli - R. Baciocchi (Tor Vergata)*

## **Analisi di Rischio e Monitoraggio**

**19 Settembre 2018**

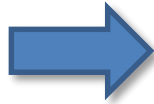
*RemTech Expo 2018 (19, 20, 21 Settembre) FerraraFiere*

[www.remtechexpo.com](http://www.remtechexpo.com)

# Premessa

Nella procedura di Analisi di Rischio (AdR) applicata in ambito nazionale:

- Concentrazione totale del contaminante nel terreno
- Modelli lineari di ripartizione e costanti specifiche per ciascun contaminante



STIMA DI:

- Stato di contaminazione
- Eventuali obiettivi di bonifica

Questo approccio tende a portare ad una **sovrastima** delle concentrazioni in fase disciolta e nel soil gas e di conseguenza anche della frazione mobile/(bio)disponibile del contaminante stesso

# Valutazione del percorso di lisciviazione

La lisciviazione dei contaminanti presenti nel suolo può essere valutata mediante:

**Stime  
indirette**

**Modelli di ripartizione** basati sulla concentrazione totale nel suolo

Negli ultimi anni si stanno studiando delle tecniche sperimentali per valutare direttamente la frazione biodisponibile del contaminante da utilizzare nell'ambito della procedura di AdR.

**Misure  
dirette**

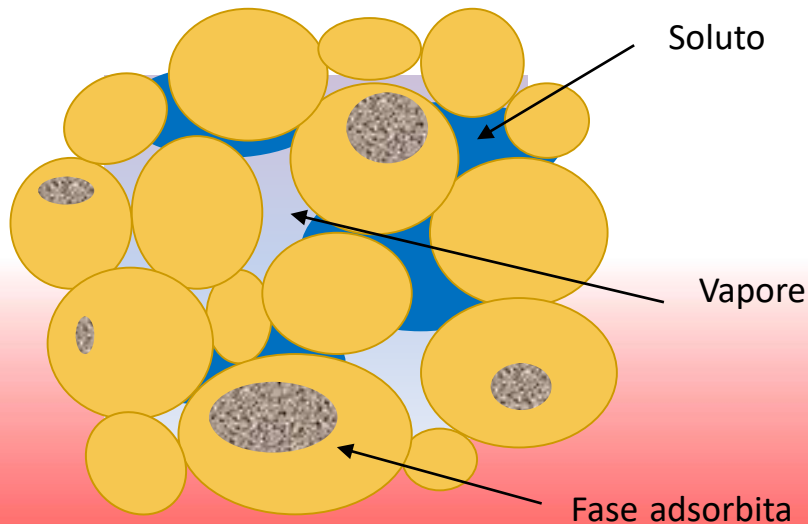
- Test di laboratorio (**test di cessione**);
- Metodiche innovative mediante utilizzo di **campionatori passivi**

# Campionatori passivi con PE

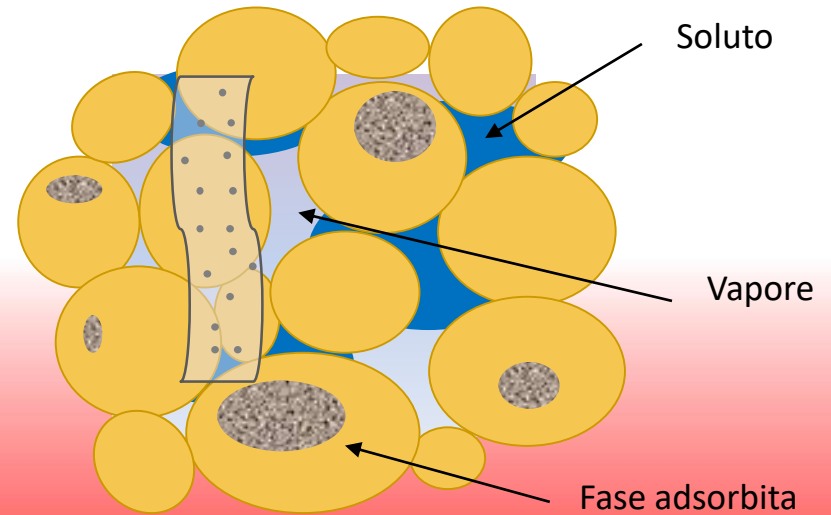
- Eni sta testando e mettendo a punto dei campionatori passivi costituiti da membrane di polietilene a bassa densità (PE) per valutare il percorso di **volatilizzazione** e **lisciviazione**.



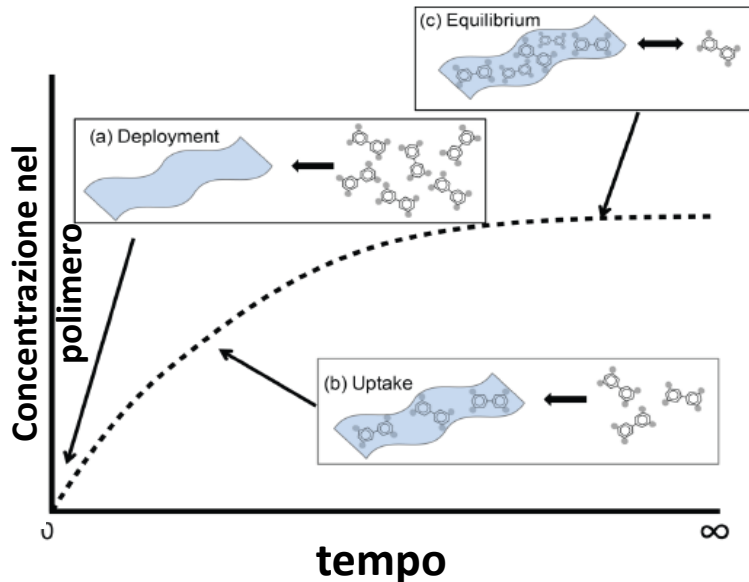
**Ripartizione nel suolo  
(sistema tri-fase)**



**Ripartizione nel suolo con polimero  
(sistema quadri-fase)**



# Principio di funzionamento



- Il funzionamento dei campionatori passivi con sistemi all'equilibrio si basa sulla diffusione dei contaminanti tra la matrice da campionare e il PE.
- Lasciando in contatto il campionario con la matrice da analizzare, i contaminanti si ripartiscono tra la matrice ambientale ed il campionario passivo

Analizzando la concentrazione dei contaminanti adsorbiti sul PE al termine dell'esposizione e considerando il coefficiente di ripartizione PE-acqua ( $K_{PE-W}$ ) è possibile stimare la concentrazione disciolta in acqua ( $C_W$ )

$$C_W = \frac{C_{PE}}{K_{PE-W}}$$

- $C_W$  = concentrazione disciolta in acqua
- $C_{PE}$  = concentrazione adsorbita sul PE
- $K_{PE-W}$  = coefficiente di ripartizione PE-acqua

# Scopo del lavoro

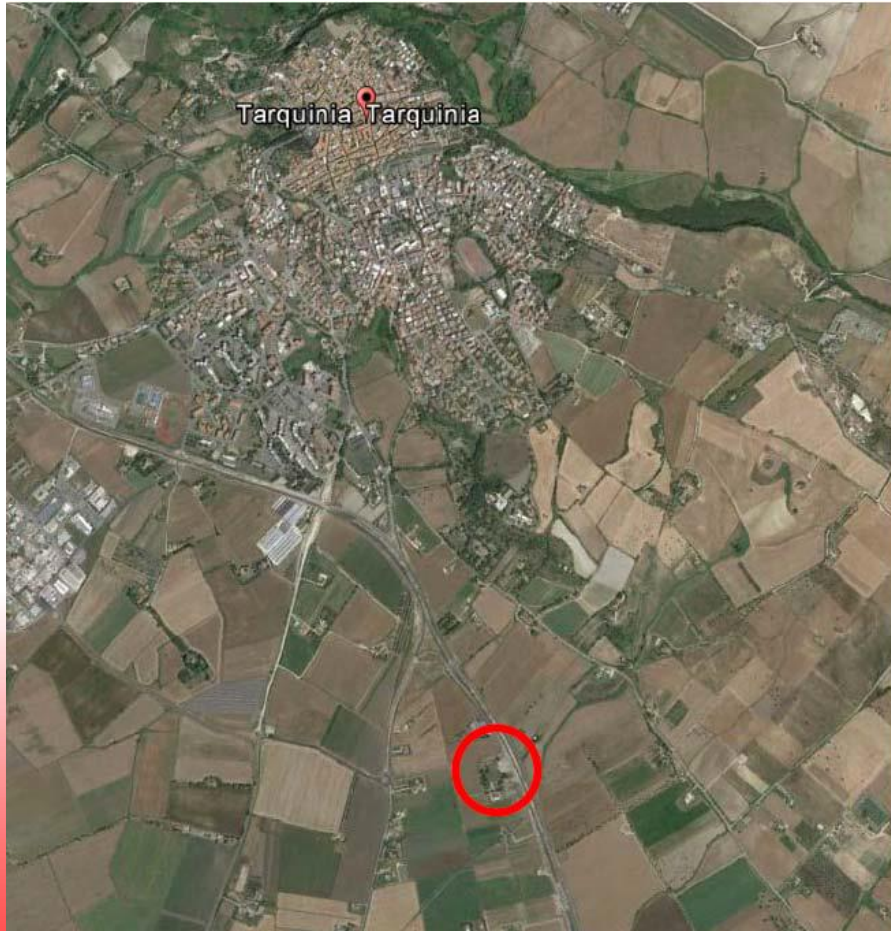
Studio della lisciviazione degli idrocarburi nel sottosuolo mediante misure dirette

## **ATTIVITA' SVOLTE**

- Selezione di un sito idoneo e caratterizzazione di base del suolo;
- Speciazione degli idrocarburi contenuti nel suolo;
- Test di lisciviazione;
- Test di lisciviazione in presenza di campionatori passivi;
- Calcolo della concentrazione di idrocarburi in acqua attraverso modelli di ripartizione;
- Calcolo del rischio per la risorsa idrica.

# Sito per la sperimentazione

E' stato individuato un sito di proprietà Eni potenzialmente idoneo per la sperimentazione in campo



- ex Punto Vendita Carburanti sito nel Comune di Tarquinia
- Il sito, attualmente dismesso, era utilizzato come stazione di servizio per il rifornimento di prodotti petroliferi per autotrazione.
- Presenza di idrocarburi pesanti nel sottosuolo

# Caratterizzazione suolo

Sono stati prelevati dei campioni di suolo a 5 m di profondità ed è stata condotta una caratterizzazione di base.

- Concentrazione idrocarburi = 7916 mg/kgss (CV = 12,5 %)
- Foc = 0,59 %;
- Speciazione degli idrocarburi contenuti nel suolo mediante metodo EPH (2010):

Frazione	Percentuale	Dev. Std.
Alifatici	63,1%	3,3%
Aromatici	36,9%	3,3%



# Studio della lisciviazione degli idrocarburi-Test Tradizionali

## Prove di leaching senza PE

- Prove di lisciviazione batch ( UNI EN 12457-2)
  - T= 24 ore;
  - Rapporto L/S = 2, 5 e 10 l/kg;
  - Agitazione: 2 rpm
  
- Procedura di estrazione Liquido-Liquido (U.S. EPA 3510C, 1996)
- Misura della concentrazione di idrocarburi nel liquido estratto



# Studio della lisciviazione degli idrocarburi-PE

## Prove di leaching in presenza di PE

- Test di lisciviazione batch (UNI EN 12457-2) con aggiunta di un film di polietilene a bassa densità (spessore 70  $\mu\text{m}$ )
  - T= 24 ore;
  - Rapporto L/S = 2, 5 e 10 l/kg;
  - Agitazione: 2 rpm
  - **250 mg di PE**
- Procedura di estrazione Solido-Liquido in bagno ad ultrasuoni mediante diclorometano
- Misura della concentrazione di idrocarburi nel film di PE ( $C_{PE}$ )





✓ *Stima della concentrazione in acqua ( $C_W$ )*

$$C_W = \frac{C_{PE}}{K_{PE-W}}$$

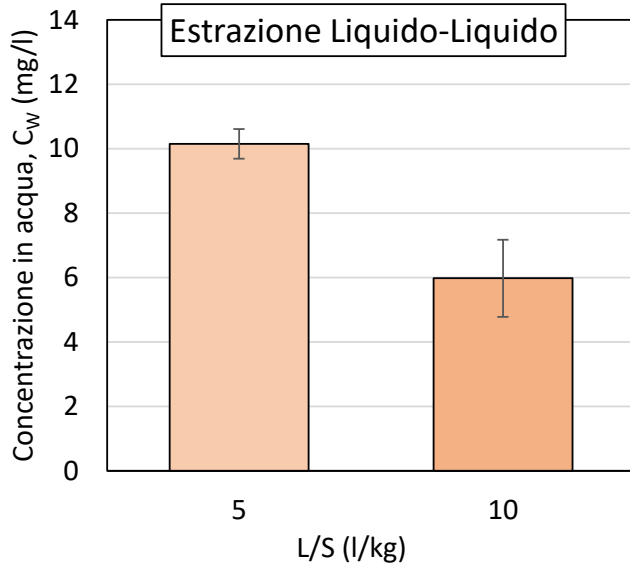
# Stima del coefficiente di ripartizione polietilene-acqua ( $K_{PE-W}$ )

## Stima del $K_{PE-W}$

- Prove simili a quelle di lisciviazione (UNI EN 12457-2) ma senza suolo con aggiunta di PE, utilizzando una soluzione 10 ppm di idrocarburi
    - T= 24 ore;
    - Agitazione: 2 rpm
    - 250 mg di PE
  - Procedura di estrazione Liquido-Liquido (U.S. EPA 3510C, 1996) 
  - Procedura di estrazione Solido-Liquido in bagno ad ultrasuoni mediante diclorometano 
  - Misura della concentrazione di idrocarburi nei campioni acquosi
  - Misura della concentrazione di idrocarburi nel film di PE
- Stima della costante di ripartizione PE-acqua dopo 24 ore di contatto ( $K_{PE-W}$ )

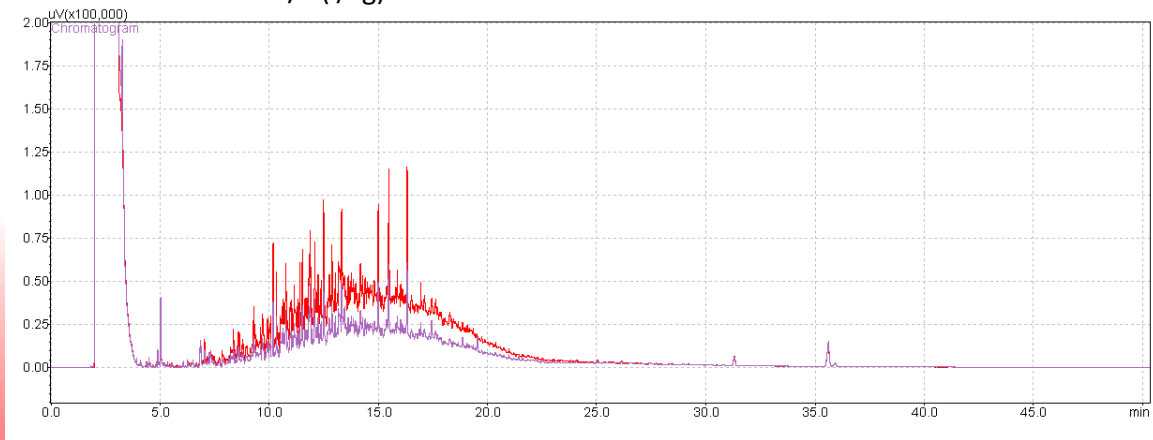
$$K_{PE-W(24h)} = \frac{C_{PE}}{C_W} = 4854.9 \text{ kg/l}$$

# Risultati test di cessione



## Prove con L/S pari a 10 e 5 l/kg

- Nei test condotti con rapporto L/S pari a 10 e 5 l/kg le concentrazioni misurate sono prossime ai valori di solubilità degli idrocarburi pesanti in acqua.



## Prove con L/S pari a 2 l/kg

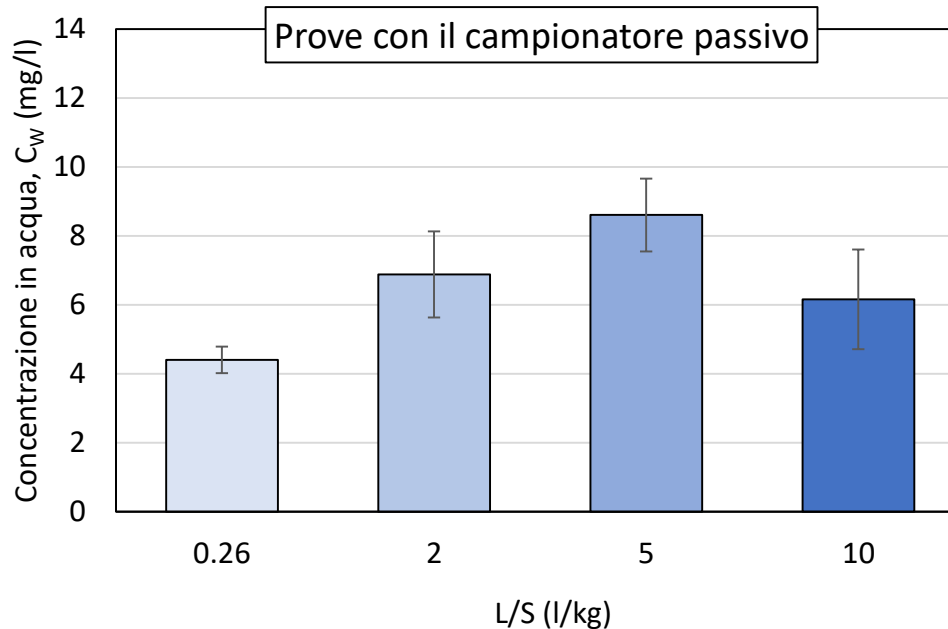
- Nelle prove condotte ad L/S= 2 l/kg non è stato possibile ottenere dei risultati riproducibili a causa delle interferenze legate alla presenza di particelle solide sospese negli eluati.



Difficoltà di applicazione dei test tradizionali a bassi rapporti L/S

# Risultati test di cessione con il campionatore passivo

$$C_W = \frac{C_{PE}}{K_{PE-W}}$$



La prova con  $L/S=0.26$  l/kg è stata condotta senza aggiunta di acqua ma sfruttando la sola umidità del suolo

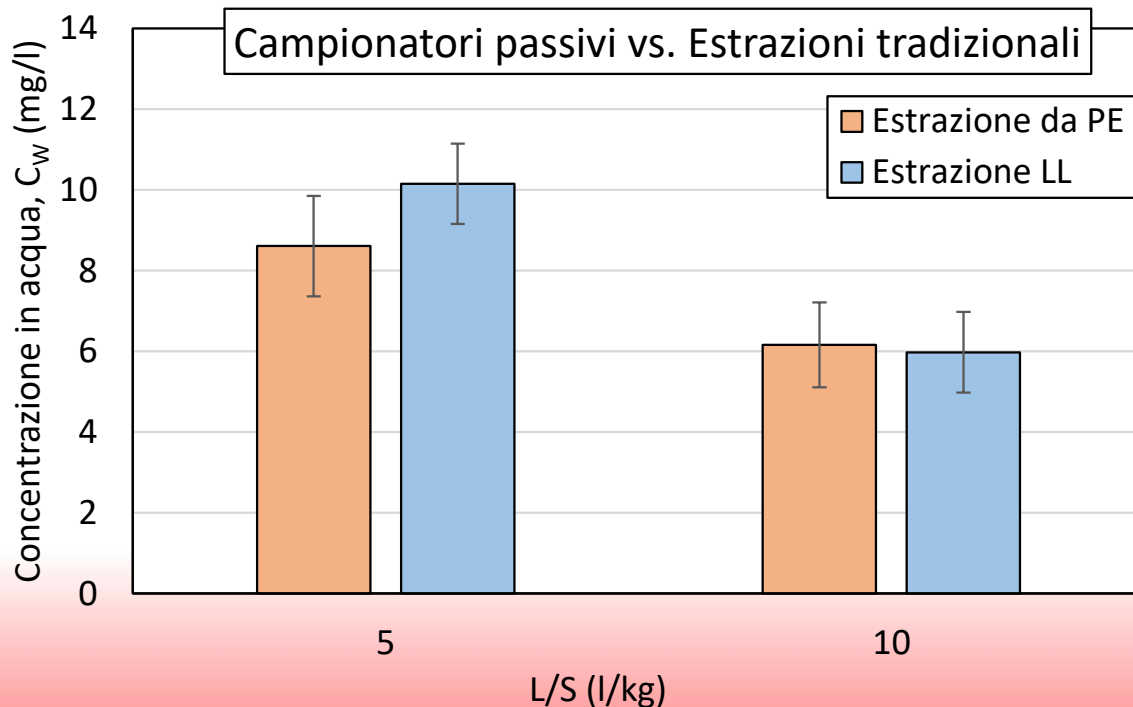
- le prove condotte a diversi rapporti Liquido/Solido hanno restituito risultati simili (concentrazioni = 4-10 mg/l)
- anche il test eseguito considerando la sola umidità del suolo ha restituito dei valori di concentrazione simili (4-10 mg/l)



il campionatore passivo può essere utilizzato in campo anche in assenza di precipitazioni

# Confronto tra le diverse prove di lisciviazione

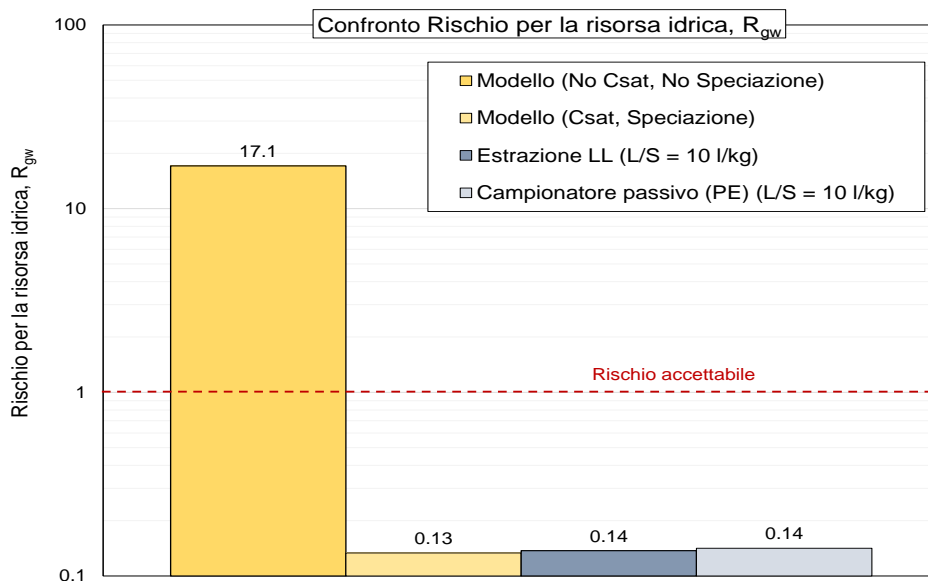
Confronto tra le concentrazioni di idrocarburi misurate nei test di lisciviazione e mediante l'utilizzo del campionatore passivo



Per valori di L/S pari a 5 e 10 l/kg, i risultati ottenuti con il campionatore passivo sono simili a quelli ottenuti con i metodi tradizionali.

# Calcolo del rischio per la risorsa idrica ( $R_{GW}$ )

Il rischio per la risorsa idrica ( $R_{GW}$ ) è stato calcolato mediante:



- MODELLO DI RIPARTIZIONE a partire dalle concentrazione di idrocarburi totali nel suolo **senza tener conto** della saturazione ( $C_{sat}$ ) e della speciazione degli idrocarburi (linee guida AdR MATTM, 2015)
  - MODELLO DI RIPARTIZIONE a partire dalle concentrazione di idrocarburi totali nel suolo **tenendo conto** della saturazione ( $C_{sat}$ ) e della speciazione degli idrocarburi
  - Risultati TEST DI CESSIONE tradizionale
  - Risultati dei TEST CON CAMPIONATORE PASSIVO
- 
- Con l'approccio proposto nelle linee guida del MATTM si ottiene un valore del rischio superiore di due ordini di grandezza rispetto a quello calcolato tenendo conto della  $C_{sat}$  e della speciazione degli idrocarburi;
  - Considerando la  $C_{sat}$  e la speciazione degli idrocarburi si ottengono risultati in linea con quelli derivanti dalle misurazioni dirette condotte in laboratorio.

# Conclusioni

- I risultati ottenuti in scala di laboratorio suggeriscono che i film di LDPE sono efficaci per la valutazione del percorso di lisciviazione di HC dal suolo;
- I risultati ottenuti con i film di LDPE sono paragonabili a quelli ottenuti mediante test di cessione;
- I modelli di ripartizione e di trasporto restituiscono risultati analoghi a quelli ottenuti dalle prove sperimentali se ad essi vengono applicate le corrette assunzioni (speciazione e concentrazione di saturazione);
- Attualmente è in corso la sperimentazione dei film di LDPE in campo, mediante dispositivi che permettano l'applicazione *in-situ* ad infissione diretta (direct-push)



GRAZIE PER L'ATTENZIONE,

Ing. Luciano Zaninetta

Società Syndial SpA

Telefono 0252032590

E-mail [Luciano.Zaninetta@syndial.it](mailto:Luciano.Zaninetta@syndial.it)