

Corso di laurea in ingegneria per l'ambiente e il territorio

Candidato: Giacomo Marcario (1570283)

Relatore : Prof. Paolo Viotti

Bonifica di un acquifero mediante Enhanced Natural Attenuation: potenzialità e confronto tra modelli numerici nella rappresentazione di cinetiche di reazione.

La presente Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio si pone come obiettivo il confronto tra due modelli, uno commerciale e uno scientifico, nella descrizione di processi biodegradativi complessi in un mezzo poroso basati sulle reazioni di *Reductive Dechlorination* (RD).

La grande diffusione di contaminazione di falde acquifere da parte di solventi organo clorurati ha suscitato interesse, negli ultimi anni, sia per gli alti livelli di concentrazione riscontrati sia per l'elevata persistenza e tossicità dei contaminanti stessi. Pratiche di impiego e metodi di smaltimento non appropriati hanno reso i solventi clorurati una categoria di contaminanti praticamente ubiquitari. I solventi clorurati sono assimilabili per le loro caratteristiche chimico fisiche ai composti *Dense Non-Aqueous Phase Liquid* (DNAPLs), i quali tendono per gravità a migrare nel sottosuolo verso gli strati più profondi e, raggiunta la falda acquifera, ad accumularsi in prossimità di strati o lenti a bassa permeabilità idraulica, diventando una sorgente a rilascio continuo, causa di una contaminazione persistente della falda. Nel caso in esame, è stata analizzata la contaminazione di una falda in cui sono state riscontrate concentrazioni di eteni clorurati in fase disciolta superiori ai limiti di legge.

I metodi convenzionali di trattamento delle falde contaminate da solventi clorurati (Pump & Treat, Barriere Permeabili Reattive, Air Sparging), che si basano sul trasferimento del contaminante da una fase ad un'altra senza produrne una effettiva degradazione, sono piuttosto costosi e complessi da realizzare. Tali composti, infatti, per l'alto grado di clorurazione, sono più adatti alla *Reductive Dechlorination* (RD), processo che comporta la sostituzione sequenziale di un atomo di cloro della molecola con uno di idrogeno, in ambiente anaerobico. La dechlorazione riduttiva è attualmente oggetto di numerosi studi come metodo di biorisanamento che consente di trasformare la molecola di tetracloroetene (PCE) in un prodotto finale innocuo, l'etene (ETH). Tra queste tecnologie di decontaminazione stanno assumendo particolare rilevanza quei trattamenti che prevedono la degradazione dei contaminanti mediante la stimolazione dell'attività di batteri autoctoni attraverso l'aggiunta di donatori di elettroni (substrati carboniosi come lattato, butirrato, metanolo) e/o di nutrienti al fine di favorire la crescita di microrganismi che promuovano reazioni di riduzione.

La descrizione dei fenomeni di biodegradazione in un modello di trasporto reattivo risulta uno strumento di notevole importanza al fine di valutare la propagazione dei contaminanti in falda e/o l'applicabilità di un eventuale intervento di *bioremediation*.

Sono stati sviluppati numerosi codici (Zheng C. 1999, Clement T. P. 1997, Prommer H. 2003) in grado di fornire una descrizione fisica e matematica dei principali processi (advezione, dispersione, adsorbimento e reazioni di degradazione) che determinano il trasporto di un soluto in un sistema acquifero. Per i contaminanti che si ritrovano più comunemente nelle acque sotterranee (es.

prodotti petroliferi e solventi clorurati) esistono codici che prevedono la possibilità di utilizzare moduli implementati appositamente per descrivere le principali reazioni di degradazione attraverso determinati percorsi metabolici. Tuttavia, la necessità di descrivere situazioni reali eterogenee ha reso necessario implementare modelli matematici più complessi.

Lo scenario idrodinamico alla base di questo lavoro di tesi, modellizzato tramite l'ausilio del codice di calcolo MODFLOW (McDonald e Harbaugh, 1988), è relativo ad un'area di 1000x600 m che delimita uno snodo ferroviario oggetto di grandi trasformazioni strutturali e infrastrutturali. Le nuove strutture interraste progettate per il potenziamento dello snodo ferroviario influenzano il flusso idrico sotterraneo: al fine di garantire il ripristino delle condizioni fluidodinamiche ante-operam sono attivi due sistemi di by-pass, uno superficiale e uno intermedio, che captano i flussi idrici a monte della struttura e li restituiscono a valle.

Il modello commerciale oggetto di confronto è RT3D (Clement, 1997), modulo del codice di calcolo riconosciuto a livello internazionale MODFLOW (McDonald e Harbaugh, 1988); il modello scientifico bidimensionale è stato implementato con il linguaggio di programmazione FORTRAN 77 (FORmula TRANSlation) e opportunamente modificato.

In particolare il modello scientifico permette di implementare un sistema di *Enhanced Reductive Dechlorination* che, nel caso in esame, è simulato con l'apporto di un ammendante nella falda acquifera immesso in modo continuo direttamente nei sistemi di by-pass.

Per far fronte ad un valido confronto tra i due modelli di simulazione che descrivono il "fate and transport" dei contaminanti in falda, si è optato per un approccio che può essere riassunto in tre step:

1. la validazione del modello scientifico 2D per cinetiche del primo ordine;
2. l'analisi di sensitività del modello scientifico;
3. il confronto tra i risultati ottenuti dai due codici di calcolo analizzati.

La fase di validazione del modello scientifico è avvenuta attraverso un confronto tra i risultati ottenuti dallo stesso, opportunamente modificato con cinetiche semplici del primo ordine, e gli output restituiti dal modello commerciale. La scelta di implementare il modello scientifico con cinetiche del primo ordine, solo per questa prima fase, è legata al fatto che la validazione è *effettuata a parità di ordine di cinetiche e di valori per i parametri in ingresso dei due modelli*.

L'analisi di sensitività è stata condotta esaminando le risposte del modello al variare di parametri di input. Le variabili prese in considerazione sono quelle che maggiormente possono influenzare il processo di dechlorazione riduttiva ossia quelle legate alle cinetiche biologiche, in particolare la costante di degradazione e la concentrazione delle biomasse dechloranti; anche alterando il coefficiente di dispersione si sono inoltre evidenziati cambiamenti significativi sui risultati del modello.

A seguito dell'analisi di sensitività, si è giunti ad una fase finale di confronto tra le informazioni in uscita del modello commerciale e del modello scientifico, avvenuta tramite l'ausilio di curve di breakthrough e di mappe di distribuzione spaziale delle concentrazioni.

A conclusione dell'analisi condotta sul comportamento dei due modelli, si è cercato di evidenziare i punti di forza (*Strengths*) e i punti deboli (*Weaknesses*) del modello commerciale e di quello scientifico. Conseguentemente a questa analisi, e prendendo spunto dai punti deboli evidenziati, si sono valutate eventuali opportunità (*Opportunities*) di miglioramento del modello scientifico.