

RELAZIONE DI CONSULENZA TECNICA

L'amministrazione comunale di Melfi ha chiesto allo scrivente Onofrio Laricchiuta di esprimere un parere tecnico in merito alla relazione conclusiva redatta dallo Studio Tecnico Bortolami – Di Molfetta e dal Politecnico di Torino – DIATI riguardante il progetto di bonifica del sito nell'area industriale di Melfi di proprietà della FENICE Ambiente S.r.l. ora RENDINA Ambiente S.r.l..

Nel marzo 2009 è stato avviato il procedimento di bonifica per il superamento delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) per i seguenti inquinanti: metalli (Mercurio, Nichel), composti inorganici (Fluoruri, Solfati), solventi organici clorurati (Tricloroetano, Tricloroetilene, Tetracloroetilene e Bromodichlorometano) e solventi organici bromurati (Tribromometano e Dibromometano).

Durante le attività di bonifica è inoltre emerso anche il superamento delle CSC per "Tetracloroetilene, 1,2-Dicloropropano, Ferro, Nichel, Manganese, Fluoruri, Nitrati e Nitriti" (cfr nota della prov. di Potenza prot. n° 7895 del 4 marzo 2015).

La RENDINA Ambiente ha dunque presentato il progetto operativo di bonifica per fasi come disposto dalla Giunta del Comune di Melfi con prescrizioni con la deliberazione n° 145 del 25 settembre 2015.

Il progetto prevede la realizzazione di due interventi pilota, denominati intervento "A" e "B". Entrambi consistono in una Riduzio-

ne Chimica in Situ (ISCR) effettuata mediante iniezione in falda di prodotti chimici commerciali che hanno la funzione di agenti riducenti. In sostanza si tratta di un sistema integrato chimico e biologico che crea un ambiente che stimola la degradazione di composti organo-clorurati nonché delle specie metalliche.

L'intervento "A" ha come obiettivo principale l'eliminazione dei contaminanti organici clorurati tramite dechlorazione riduttiva e consiste nell'utilizzo di un reagente a formulazione brevettata chiamato EHC (PeroxyChem). Esso è composto da particelle di Ferro metallico (cosiddetto zero valente, ZVI) insieme a micronutrienti e agenti organici fermentabili che permettono di promuovere una simultanea attività biologica ausiliaria alla degradazione chimica. Nel corso della sperimentazione si è ritenuto che i microrganismi capaci di degradare le sostanze clorurate, naturalmente presenti in falda, fossero in quantitativo non sufficiente ad un'efficace azione di bonifica e di conseguenza essi sono stati integrati con batteri dealogenanti specifici (dealococoidi), al fine di migliorare l'attività biotica di abbattimento degli inquinanti.

L'intervento "B" ha invece come obiettivo primario l'abbattimento delle concentrazioni di Mercurio e altri contaminanti presenti in falda, come metalli pesanti, Nitriti, Solfati, composti organici alogenati. Anche in questo caso si tratta di un'iniezione in situ di agenti riducenti a formulazione brevettata. Nella sperimentazione sono stati messi a confronto diversi prodotti ed il reagente Metafix (PeroxyChem) è stato selezionato, avendo

PROF. CHIM. ONOFRIO LARICCHIUTA

professore incaricato corso di sicurezza degli ambienti di lavoro c/o Università degli Studi di Bari corso di laurea in chimica, ultimo A.A. 2004/2005 – consulente ADR – Responsabile del Servizio Prevenzione e Protezione macrosettori 3, 4 e 5 – Responsabile Tecnico Gestione Rifiuti categorie 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9 – Perito ed Esperto per le categorie Viti-viticola-olivaria, Chimica e combustibili/carburanti c/6 Camera di Commercio, Industria, Artigianato e Agricoltura di BARI – Direttore di cantiere temporanei e mobili ex art. 19 d. Lgs 494/96 – Tecnico competente in materia di inquinamento acustico Legge 447/1995 – Tecnico abilitato per rilascio nullaosta provvisorio prevenzione incendi Legge 818/1984

Via F.lli Rosselli, 32 – 70126 BARI

www.laricchिता.it – laricchिता@laricchिता.it

tel 080 4621350 fax 080 4688376 - P. IVA 05745790724

mostrato performance superiori rispetto agli altri prodotti testati durante le prove di laboratorio.

COMMENTO

Lo scrivente, in sede di Conferenza di Servizio, aveva già espresso una certa perplessità riguardo alla attestazione dei risultati delle analisi chimiche mediante i “rapporti di prova”. Infatti, tali determinazioni analitiche sono decisive nell’individuazione delle modalità dell’intervento che, si ricorda, essendo di natura sperimentale costituisce una vera e propria novità. Di conseguenza, le valutazioni assunte nello studio, per loro natura, presentano una percentuale di rischio che deve essere ridotta il più possibile coinvolgendo figure professionali specialistiche.

Considerato quindi l’impatto non ovvio e da non sottovalutare di ingenti quantità di reagenti chimici immessi in falda, si segnalava la necessità di disporre di documentazioni analitiche più opportune ed adeguate e quindi di “**Certificati di Analisi**” rilasciati da un chimico professionista o da una società di professionisti chimici, secondo quanto previsto dal D.M. 08 febbraio 2013 n° 34.

Del resto, è lo stesso d. Lgs 152/2006 a prescrivere che “*la validazione dell'intero percorso analitico, dal prelievo del campione alla restituzione del dato, potrà essere eseguita dagli Enti di Controllo, attraverso l'approvazione dei certificati analitici*” (cfr d. Lgs 152/2006, Allegati al Titolo V della parte Quarta, allegato 2 – Criteri generali per la caratterizzazione dei siti contaminati).

Lo scrivente suggeriva anche il coinvolgimento di un chimico nel-

la fase di progettazione delle operazioni di bonifica, dal momento che, trattandosi di interventi attinenti la chimica e la reattività degli inquinanti in un sistema complesso quale quello di una falda, tale figura professionale sarebbe stata un necessario ausilio tecnico/professionale al fine di evitare imprecisioni e raggiungere gli obiettivi prefissati in modo ottimale.

Tuttavia, si rileva che questi suggerimenti che rappresentano anche prescrizioni di Legge e della deliberazione di GC, non siano stati raccolti; si dimostra inoltre che alcuni punti della relazione conclusiva, rappresentativi di importanti obiettivi richiesti dalla normativa tecnica di riferimento e dalle specifiche problematiche sollevate in sede di Conferenza dei Servizi, non sono stati affrontati in maniera esaustiva, ma piuttosto superficiale ed approssimativa e, in alcuni casi, del tutto inappropriata.

DISCUSSIONE

La deliberazione n° 145 del 25 settembre 2015 del Comune di Melfi, presa visione dei pareri espressi dagli Enti Competenti nelle note trasmesse e nelle Conferenze di Servizi, indica gli obiettivi da raggiungere negli interventi pilota di bonifica.

Tra questi i seguenti obiettivi:

- a. verificare i possibili effetti sulle reazioni di dechlorazione indotte da altre sostanze presenti nelle acque sotterranee;
- b. valutare gli eventuali effetti secondari indotti dall'intervento e individuarne le possibili conseguenze;
- c. valutare ed eventualmente procedere con il dosaggio di reagenti e/o batteri per eliminare i sottoprodotti di reazione;
- d. valutare la velocità di dechlorazione riduttiva dei contaminanti.

a. EFFETTI SULLE REAZIONI DI DECLORAZIONE IN-DOTTE DA ALTRE SOSTANZE PRESENTI NELLE ACQUE SOTTERRANEE

Si ritiene che per valutare l'efficacia di una procedura di bonifica, sia necessaria la verifica delle interferenze tra le sostanze presenti nelle acque di falda e quelle che si intende introdurre in situ per promuovere le reazioni di degradazione.

Infatti, può accadere che le specie chimiche già presenti in falda competano con le sostanze immesse, vanificando il loro effetto di bonifica e/o, peggio, generando altre specie tossiche.

Le reazioni dei composti organo alogenati con i reagenti immessi in falda, portano in genere a molecole aventi un numero minore di sostituenti alogeni, talvolta ossigenati, che possono essere anche più tossiche rispetto all'inquinante di partenza.

Tale complessità e varietà emerge chiaramente anche negli esperimenti di laboratorio dai quali è stato possibile definire le singole reazioni elementari alle quali partecipano i composti organo-alogenati, riportate nella seguente Tabella (tratta Vogel et al., 1987).

Reazione	Esempio
1. SOSTITUZIONE	
a) Solvolisi, idrolisi	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr}$
b) Sostituzione nucleofila	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH} + \text{Br}^-$

2. DEIDROALOGENAZIONE $\text{CCl}_3\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CCl}_2\text{CH}_2 + \text{HCl}$

3. OSSIDAZIONE

a) Idrossilazione $\text{CH}_3\text{CHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CCl}_2\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

b) Alosil Ossidazione $\text{CH}_3\text{CHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHCl} + \text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

c) Eossidazione $\text{CHClCCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CHClOCCl}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

d) Bioalogenazione (alcheni) $\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{Cl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$

4. RIDUZIONE

a) Idrogenolisi $\text{CCl}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{CHCl}_3 + \text{Cl}^-$

b) Dialo-Eliminazione $\text{CCl}_3\text{CCl}_3 + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{CCl}_2\text{CCl}_2 + 2\text{Cl}^-$

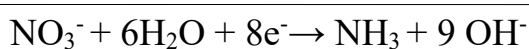
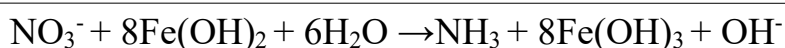
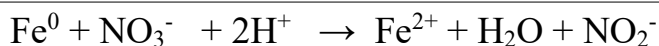
c) Accoppiamento $2\text{CCl}_4 + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{CCl}_3\text{CCl}_3 + 2\text{Cl}^-$

L'unica valutazione in merito degli autori dello studio è rappresentata dalle seguenti affermazioni presenti nel par. 5.1.2 a pag. 28 per l'intervento A e nel par. 5.2.1 a pag. 45 per l'intervento B: *La presenza rilevata di costituenti inorganici (...) è tale da suggerire che un reagente riducente introdotto per la degradazione dei contaminanti presenti in situ venga in parte consumato da reazioni indesiderate.*

Non vi è quindi alcuna valutazione su quali possano essere queste "reazioni indesiderate" e sugli effetti.

Ad esempio, per quanto riguarda gli inquinanti contenenti Azoto, a seguito dell'ambiente fortemente riducente creato in falda ad opera degli agenti introdotti e dalla presenza di nitrati (in concentrazione di circa 3 volte la soglia, cfr par. 5.2.1 del progetto operativo), al-

cune reazioni indesiderate possono portare alla formazione di nitriti NO_2^- , già presenti in quantità elevate (più del doppio rispetto al valore limite, cfr par. 5.1.2 e 5.2.1) e di ammoniaca NH_3 :



La presenza di ammoniaca, in teoria, può dare origine alla formazione di sottoprodotti (ovviamente occorrerà sempre esaminare le condizioni reali ed il mezzo in cui la reazione avviene) per interazioni sia con i solventi clorurati che con i metalli.

**b. EFFETTI SECONDARI INDOTTI DALL'INTERVENTO
E INDIVIDUAZIONE DELLE POSSIBILI CONSE-
GUENZE**

Non si è in grado di valutare se l'intervento generi effetti secondari in quanto le analisi chimiche eseguite sui campioni di prova che simulano le condizioni della falda acquifera non sono state effettuate con i criteri previsti dalla norma.

A tal riguardo si rilevano due criticità: la prima inerente il limite di quantificazione del metodo delle analisi e la seconda la rappresentatività dei test in scala ridotta.

Per quanto riguarda il **limite di quantificazione** l'allegato 2 alla parte IV del d. Lgs 152/06 in merito ai criteri generali per la caratterizzazione dei siti contaminati così recita:

“Le analisi chimiche saranno condotte adottando metodologie ufficialmente riconosciute, tali da garantire l'ottenimento di valori 10 volte inferiori rispetto ai valori di concentrazione limite”.

Come di seguito verrà dimostrato, sono state effettuate valutazioni su inquinanti sensibili e se n'è esclusa la loro presenza, adottando limiti di quantificazione superiori a quelli di Legge. Così:

- a pag. 69 par. 6.1.2 dello studio, si legge:

“Sebbene lo studio in laboratorio abbia dimostrato come non sussista il rischio di formazione di sottoprodotti, come cloruro di vinile e 1,2 dicloroetilene, (...).

Questa affermazione appare del tutto stravagante.

In merito al sottoprodotto dell'attività di bonifica, l'1,2-dicloroetilene, si osserva invece un incremento da circa 5 µg/L a 120,7 µg/L, cioè pari a più del doppio rispetto alla CSC.

Infatti nel campione di prova denominato EHC2+dea che, alla fine dello studio verrà designato come ottimale, è del tutto evidente il superamento delle CSC (cfr la figura 5.3 c) e le osservazioni riportate a pag. 31 par. 5.1.3.3).

- per quanto riguarda poi il cloruro di vinile, il più pericoloso dei sottoprodotti della dechlorazione (perfino più tossico del composto PCE di partenza) e della gran parte degli inquinanti organici considerati (tribromometano, 1,2 dibromoetano, dibromoclorometano, clorometano, 1,1 dicloroetilene, esaclorobutadiene, ecc.) si rileva che l'analisi riporta un valore di concentrazione inferiore a 4 µg/L (cfr. tabelle riepilogative allegati n.ri 6 e 7).

Questo limite di quantificazione è ben 8 volte al di sopra della CSC pari a 0,5 µg/L.

Stessa considerazione per gli altri sottoprodotti (es. 1,2 dibromoetano, 1,2,3 tricloropropano ecc) che sono dosati ben 4000 volte sopra il valore della CSC.

- A pag.40 dello studio

“Tutti i trattamenti danno origine a un iniziale superamento della CSC per il cromo totale (...), che però scende al di

sotto della CSC a partire dal settimo giorno di sperimentazione e non subisce ulteriori variazioni. (...)

Si osserva una comparsa di cobalto in acqua a tempi intermedi per i microcosmi (...), ma le concentrazioni sono sotto i limiti di rivelabilità o la CSC a fine prova per tutti i microcosmi. Si osservano anche sporadici superamenti della CSC per l'arsenico in alcuni microcosmi (compreso il bianco) nei tempi iniziali, ma il composto è sempre assente a fine prova.”

Premettendo che l'Arsenico è un elemento chimico e non un composto, dichiarare la sua assenza sulla base di una determinazione al limite del valore soglia (valore riportato < 10 µg/L uguale al valore limite secondo d. Lgs. 152/06) è da ritenersi prassi poco corretta in chimica analitica.

In merito ai **test in scala** ci si chiede se i risultati analitici ed i comportamenti delle specie chimiche simulati in laboratorio in condizioni totalmente statiche, possano applicarsi tal quali ad un sistema dinamico quale quello di una falda. Nessuna considerazione è stata effettuata in merito.

c. DOSAGGIO DI REAGENTI E/O BATTERI PER ELIMINARE I SOTTOPRODOTTI DI REAZIONE

Si prenderà in considerazione l'eliminazione del Ferro zero valente e la formazione dell'Etilene.

Ferro zerovalente

Per eliminare l'eccesso di Ferro introdotto, lo studio propone di portare il pH della falda a valori basici (pH = 10) con l'aggiunta di un ulteriore reagente, il carbonato di sodio, al fine di precipitare il metallo come idrossido insolubile (cfr. par. 5.1.4).

Questa procedura può essere efficace in provetta o nel "microcosmo" della sperimentazione, ma alcuna riflessione è stata portata per un sistema reale full-scale.

Il nuovo prodotto utilizzato nel processo di bonifica (pilota A) per raggiungere lo scopo è il carbonato di sodio di cui occorrerà immettere ingenti quantità; quindi in falda saranno immesse ben 2 Ton di Carbonato di sodio e 3,9 Ton di reagente EHA (contenente Ferro zerovalente).

Inoltre alcuna valutazione è stata effettuata in merito alla risolubilizzazione del Ferro nel tempo (quando il pH della falda si sarà rinormalizzato tornando a valori vicini alla neutralità) e alla solubilizzazione di altri metalli; considerazione che è stata fatta solo per il progetto pilota B (cfr. par. 5.2.3).

Etilene

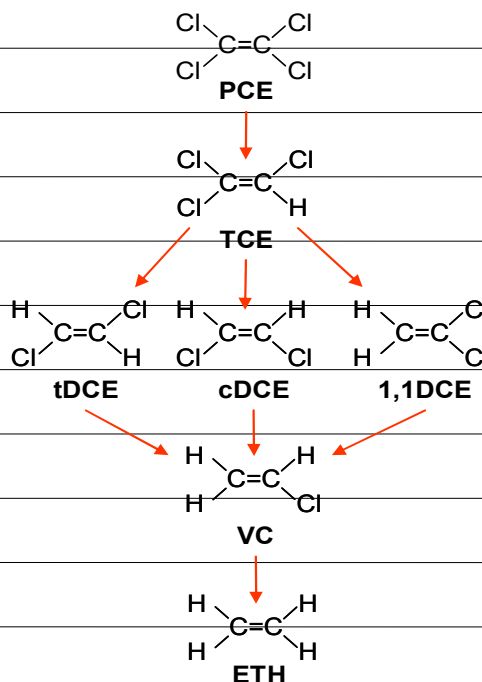
Lo studio pilota valuta, per testare l'efficacia del processo di bonifica della falda e per verificare la ripartizione degli inquinanti, le matrici acqua, terreno ed aria.

L'Etilene e l'Etano sono composti gassosi agli ultimi posti nella catena di dechlorazione riduttiva ed il loro incremento in concentrazione, a fronte di un corrispondente decremento delle specie clorate tossiche, costituisce un riscontro diretto del buon esito della bonifica.

Un controllo di questo tipo, in questa sperimentazione, si ritiene essere indispensabile perché conferma la completa dealogenazione degli inquinanti e l'esclusione del persistere di sottoprodotti.

Ebbene, in questa sperimentazione, non è stata valutata la presenza di questi gas.

Meccanismo per la dechlorazione riduttiva (RD) del PCE a etilene



d. VALUTARE LA VELOCITÀ DI DECLORAZIONE RIDUTTIVA DEI CONTAMINANTI

La bontà dell'azione di bonifica si esplica nell'efficienza che gli agenti chimici immessi nel sistema mostrano nell'abbattere le concentrazioni dei contaminanti in funzione del tempo. La variabile temporale è rilevante in quanto si deve evitare che l'inquinamento si propaghi.

Si tratta quindi contemporaneamente di uno studio cinetico della reazione tra i composti inquinanti e gli agenti riducenti introdotti in microcosmi di laboratorio che simulano le condizioni reali della falda.

La degradazione dei composti clorurati mediante Ferro zero valente è in letteratura descritta con una cinetica dello pseudo primo ordine. Infatti, sebbene il processo possa essere descritto da una cinetica del secondo ordine la cui velocità dipende dalle concentrazioni di entrambe i reagenti, $v = k[A][B]$, in questo caso uno dei due reagenti (Ferro zero valente) è in forte eccesso e la sua concentrazione si può considerare costante durante il processo.

Quindi, semplificando, la velocità di reazione seguirà una legge del tipo: $v = k' [A]$. Questo significa che la velocità di degradazione degli inquinanti alogenati in studio è direttamente proporzionale alla loro concentrazione.

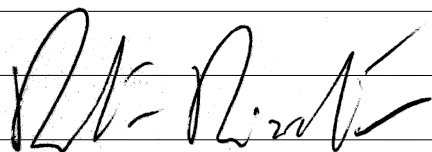
Tuttavia, nel progetto in discussione si legge *Le concentrazioni di solventi clorurati presenti nell'area di intervento, pur essendo su-*

periori alle CSC per le acque sotterranee, sono troppo basse per consentire di determinare, in una sperimentazione di laboratorio, la velocità di degradazione dei singoli composti. Per tale ragione, prima dell'inizio della prova si è provveduto ad aggiungere al campione di acqua una massa pari a 1 mg per ciascuno dei principali contaminanti di interesse (Tetracloroetilene, Tricloroetilene, Triclorometano, Mercurio), in modo da raggiungere una concentrazione finale di 500 ug/l, sufficiente a svolgere la sperimentazione.

Di conseguenza, per motivi non meglio specificati, le concentrazioni degli inquinanti nelle prove di laboratorio sono intenzionalmente incrementate e la determinazione delle velocità di reazione non può portare a valori rappresentativi di ciò che realmente avviene in falda.

Le velocità di reazione potrebbero essere così sovrastimate ed invece è necessario che venga valutata esattamente la durata del processo di biorisanamento della falda. Il tempo richiesto per lo stabilirsi di condizioni ambientali ottimali alla crescita di una popolazione microbica capace della completa degradazione dei contaminanti potrebbe anche durare diversi anni.

dott. chim. Roberto Rizzato, PhD



PROF. CHIM. ONOFRIO LARICCHIUTA

Via F.lli Rosselli, 32 – 70126 BARI

www.laricchिता.it – laricchिता@laricchिता.it

tel 080 4621350 fax 080 4688376 - P. IVA 05745790724

Bari, mercoledì 20 luglio 2016

Questa relazione è formata da n° 17 pagine ed è stata redatta a favore della Amministrazione comunale di MELFI per gli usi consentiti dalle Legge.

Onofrio prof. LARICCHIUTA

Via F.lli Rosselli 32

70126 BARI

