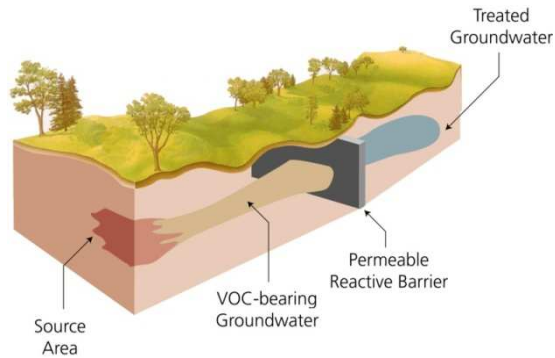


Ricerca industriale su processi e materiali innovativi per l'applicazione delle Barriere Permeabili Reattive alla bonifica di falde contaminate



Autori: Marco Petrangeli Papini, Mauro Majone, Mssimiliano Baric – «Sapienza» Università di Roma, Dipartimento di Chimica

impresa, produzione
e compatibilità ambientale

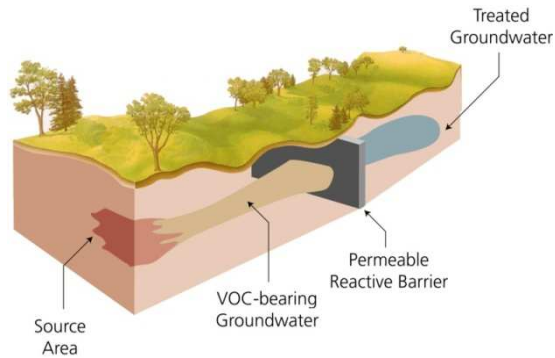


INTRODUZIONE

- Negli ultimi 15 anni le PRB sono diventate, da tecnologie innovative, **tecnologie consolidate** per il trattamento delle acque di falda contaminate da un largo spettro di **idrocarburi alifatici clorurati** e metalli pesanti
- Il Ferro zero-valente (ZVI) è attualmente il mezzo reattivo maggiormente impiegato, in grado di degradare abioticamente (**declorazione riduttiva abiotica**) gli idrocarburi clorurati fino a composti del tutto non tossici (etilene ed etano)



RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini



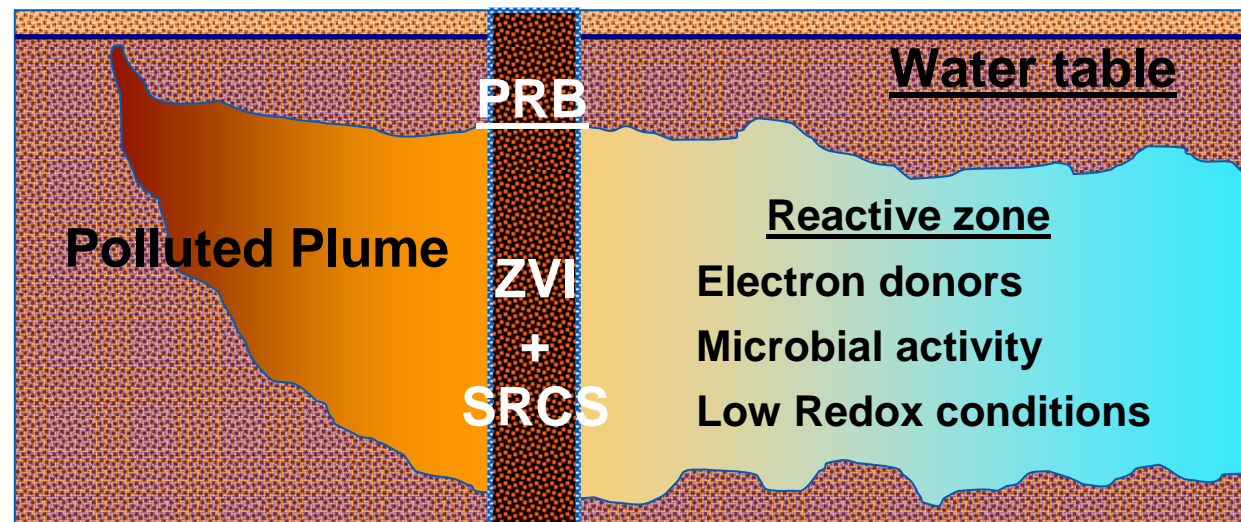
INTRODUZIONE

- Possibile passivazione del mezzo reattivo (**perdita di reattività a lungo termine**) o diminuzione della permeabilità (**aggiramento della barriera**)
- Alcuni composti clorurati, di particolare interesse negli scenari di contaminazione delle acque di falda, risultano **recalcitranti** al ZVI, quali ad esempio il 1,2-dicloroetano (1,2-DCA), il diclorometano (DCM) ed il clorometano (CM)
- E' stato ampiamente dimostrato che la **declorazione riduttiva biologica** risulta efficace nella rimozione di tali composti, se microrganismi e donatori di elettroni appropriati sono presenti nelle acque di falda

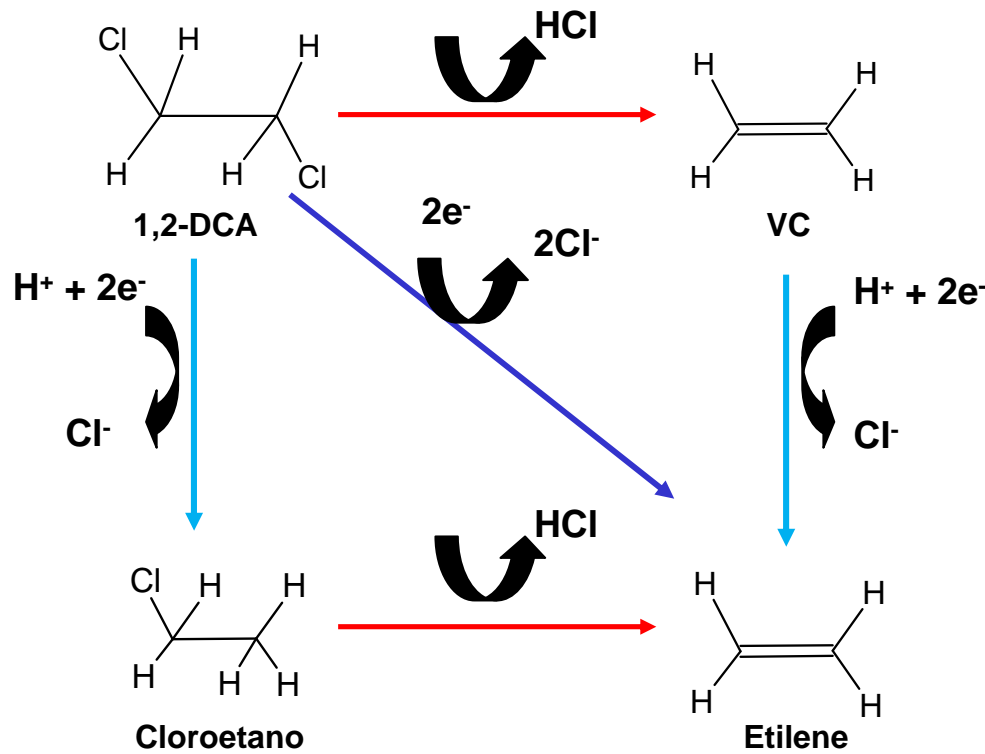
RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Accoppiamento ZVI con sorgenti a lento rilascio di carbonio

- L'accoppiamento di barriere permeabili reattive basate sull'impiego di Fe zero-valente con donatori di elettroni appropriati (sorgenti a lento rilascio di carbonio) potrebbe stimolare processi di natura biologica (declorazione riduttiva anaerobica) sia all'interno della zona reattiva, che a valle della barriera (ENA) e potenzialmente estendere ulteriormente la applicabilità della tecnologia

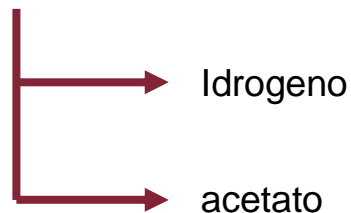


RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini



Percorsi nella dechlorazione riduttiva biologica del 1,2 – Dicloro etane (DCA)

Substrato organico fermentabile (SRCS)



- Deidrociorurazione (non redox)
- β-dicloro eliminazione
- Idrogenolisi

RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Contenuto della presentazione



Progetto di ricerca industriale in collaborazione con Fenice e finanziata dal M.I.U.R. per lo sviluppo di materiali e processi innovativi per applicazioni in Barriere Permeabili Reattive

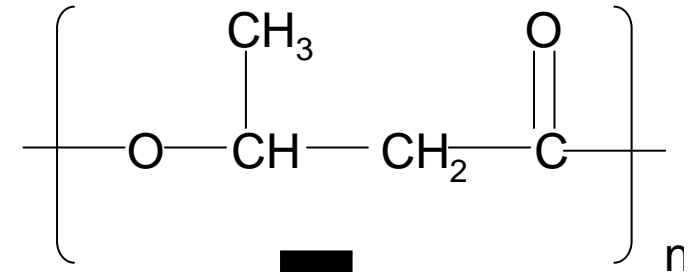
“Studio sulla applicabilità del Poli 3-Idrossibutirrato (PHB) come sorgente a lento rilascio di carbonio in PRB con ferro zero-valente”

- ✓ Fermentabilità nelle condizioni create dal ZVI
- ✓ Effetti indotti dalla fermentazione del PHB sulla reattività e sulla longevità del ZVI
- ✓ Uso potenziale del PHB come agente per la rigenerazione del ZVI
- ✓ Combinazione della dechlorazione riduttiva abiotica (ZVI) con quella biologica nella barriera e a valle di essa, supportata dalla presenza di PHB

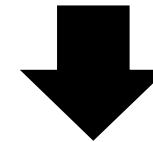
RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

PHB (Poli 3-Idrossibutirrato) come sorgente di carbonio

- Accumulato in granuli intracellulari (**polimero di stoccaggio**) da una grande varietà di microrganismi, sia aerobici che anaerobici, in condizioni di carenza di nutrienti e di fonti di carbonio (es: Impianti di trattamento di acque reflue)
- Proprietà termoplastiche e **completamente biodegradabile**
- Degradato sotto **condizioni anaerobiche** produce H₂ e Acido Acetico, entrambi donatori di elettroni per **Declorazione Riduttiva Biologica**
- Studi precedenti confermano la possibilità di utilizzare il PHB come **supporto per la crescita** di microrganismi decloranti



Idrolisi



3 – idrossibutirrato

idrogenazione

butirrato

acetato

β-ossidazione

idrogeno

RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

PHB in polvere
(Sigma Aldrich)



PHB in pellets
(Biomer)



Granular ZVI
“Connelly-GPM”
ETI CC-1004

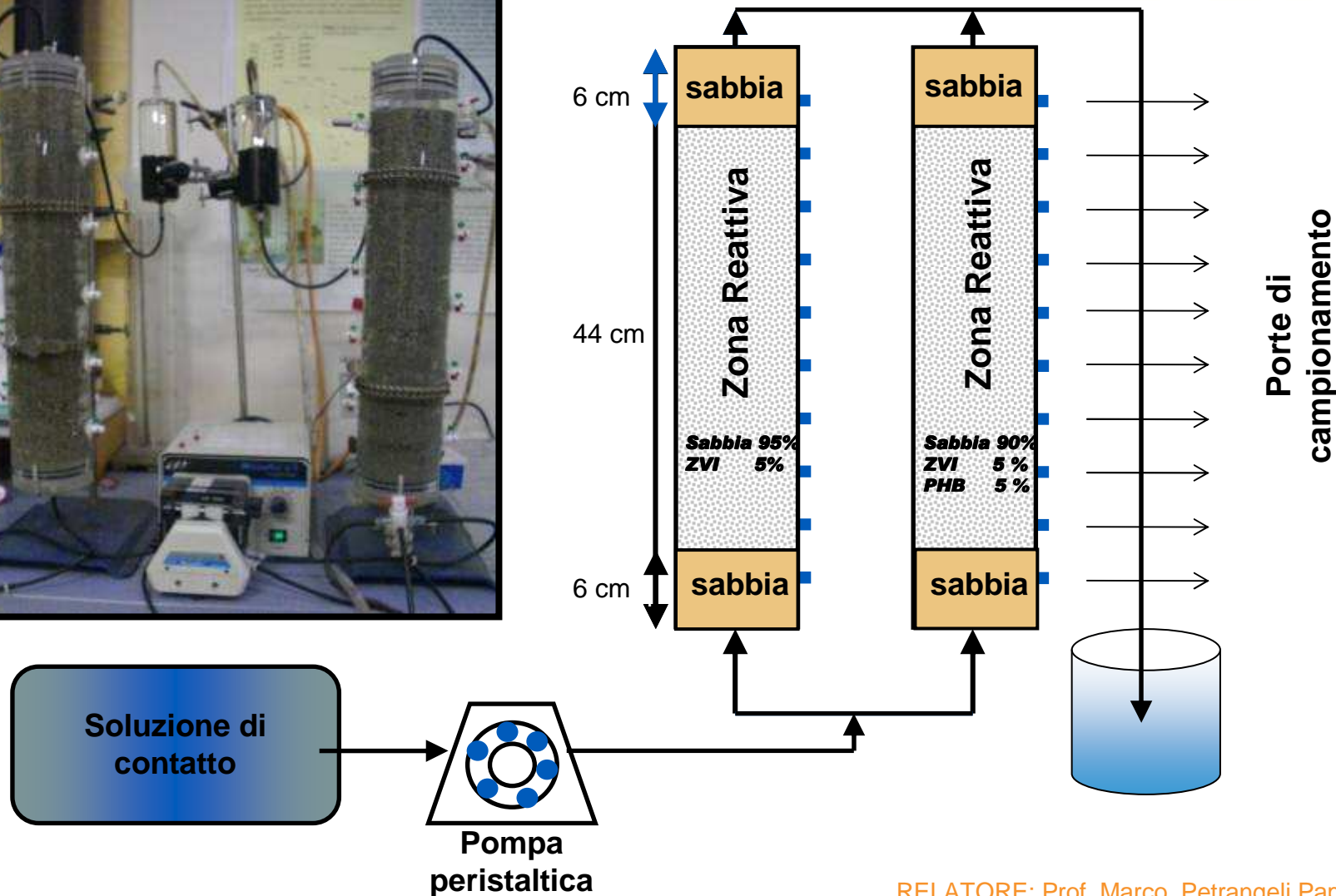


- 94% Ferro (0)
- 3% carbonio
- 2% Silicio
- 1% altro

RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Sperimentazione in colonna

Apparato sperimentale



RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Soluzione di alimentazione colonne



Contaminanti target

1,1,2,2 – TeCA

riducibile dal ZVI attraverso percorsi in serie e in parallelo

1,2 – DCA

recalcitrante al ZVI ma riducibile attraverso dechlorazione riduttiva biologica

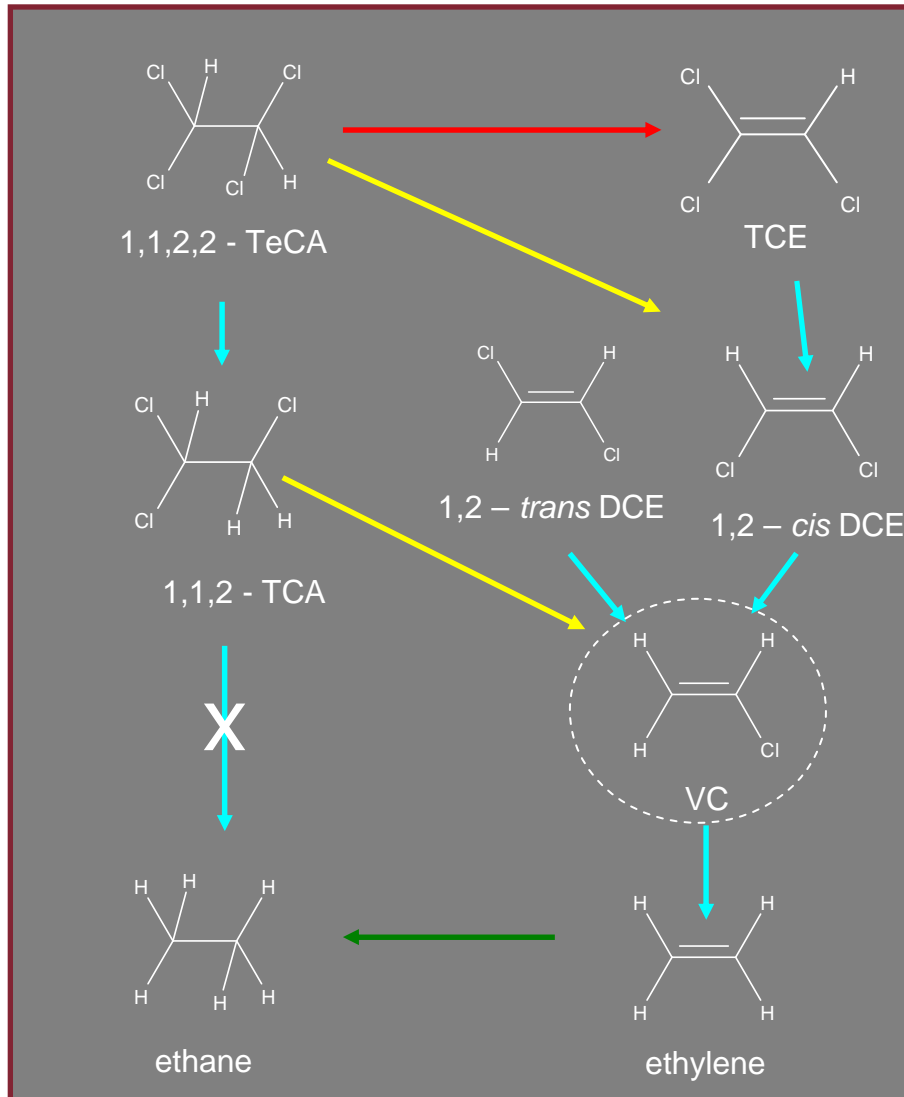
10 mg L⁻¹ in mezzo minerale standard

Flow rate ~ 0,5 ml/min

Pore water velocity 1,6 ÷ 2,0 cm/h

Hydraulic residence time ~ 20 ÷ 26 h

RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

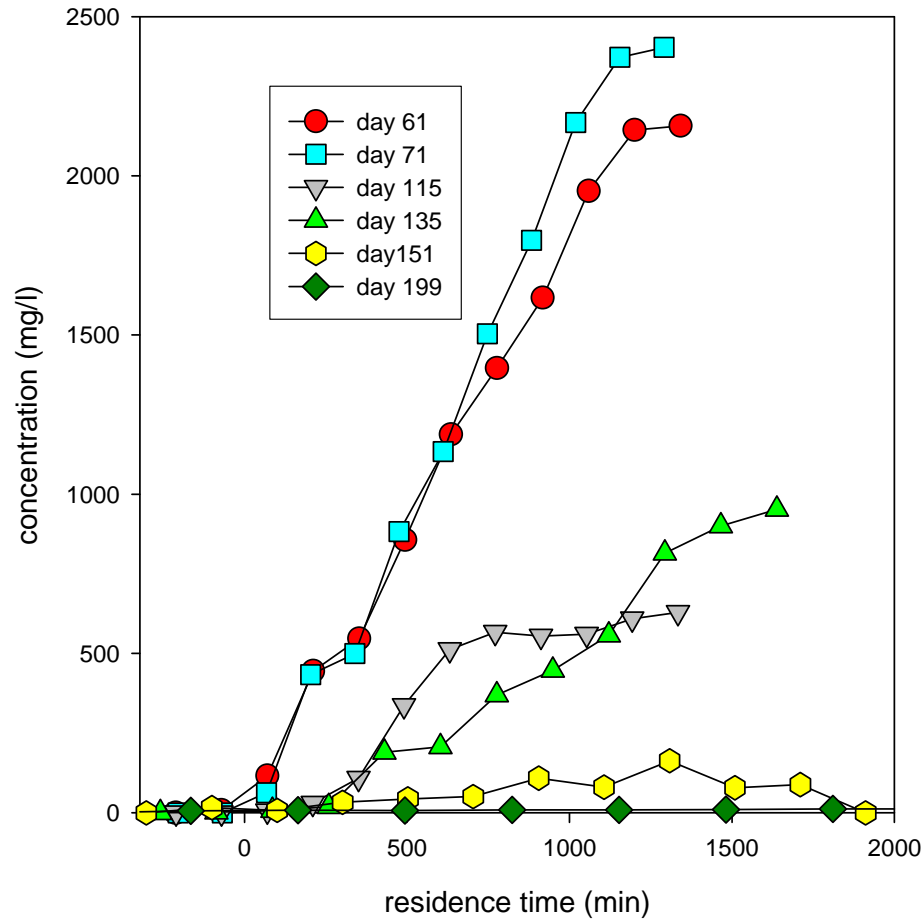


Percorsi di degradazione su ZVI per il 1,1,2,2 – Tetracloroetano (TeCA)

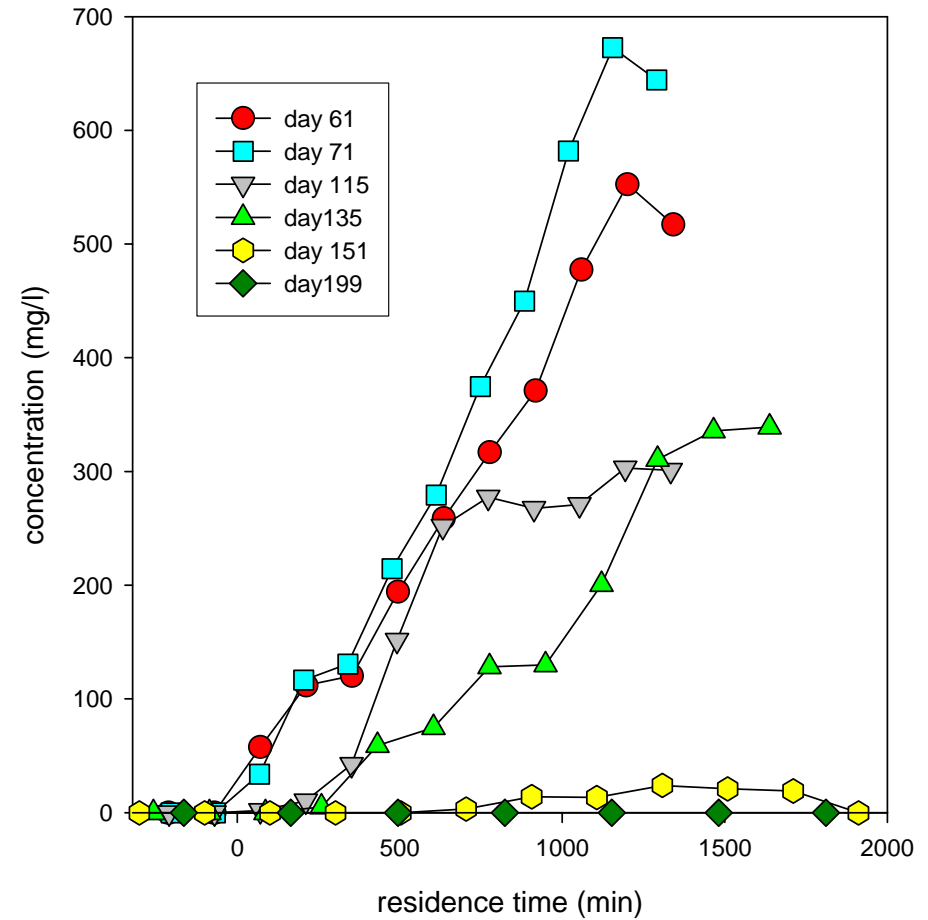
- deidrociorurazione
- β-dicloroeliminazione
- idrogenolisi
- idrogenazione

Fermentabilità del PHB (polvere) nelle colonne con ZVI (profili VFA)

Acido acetico

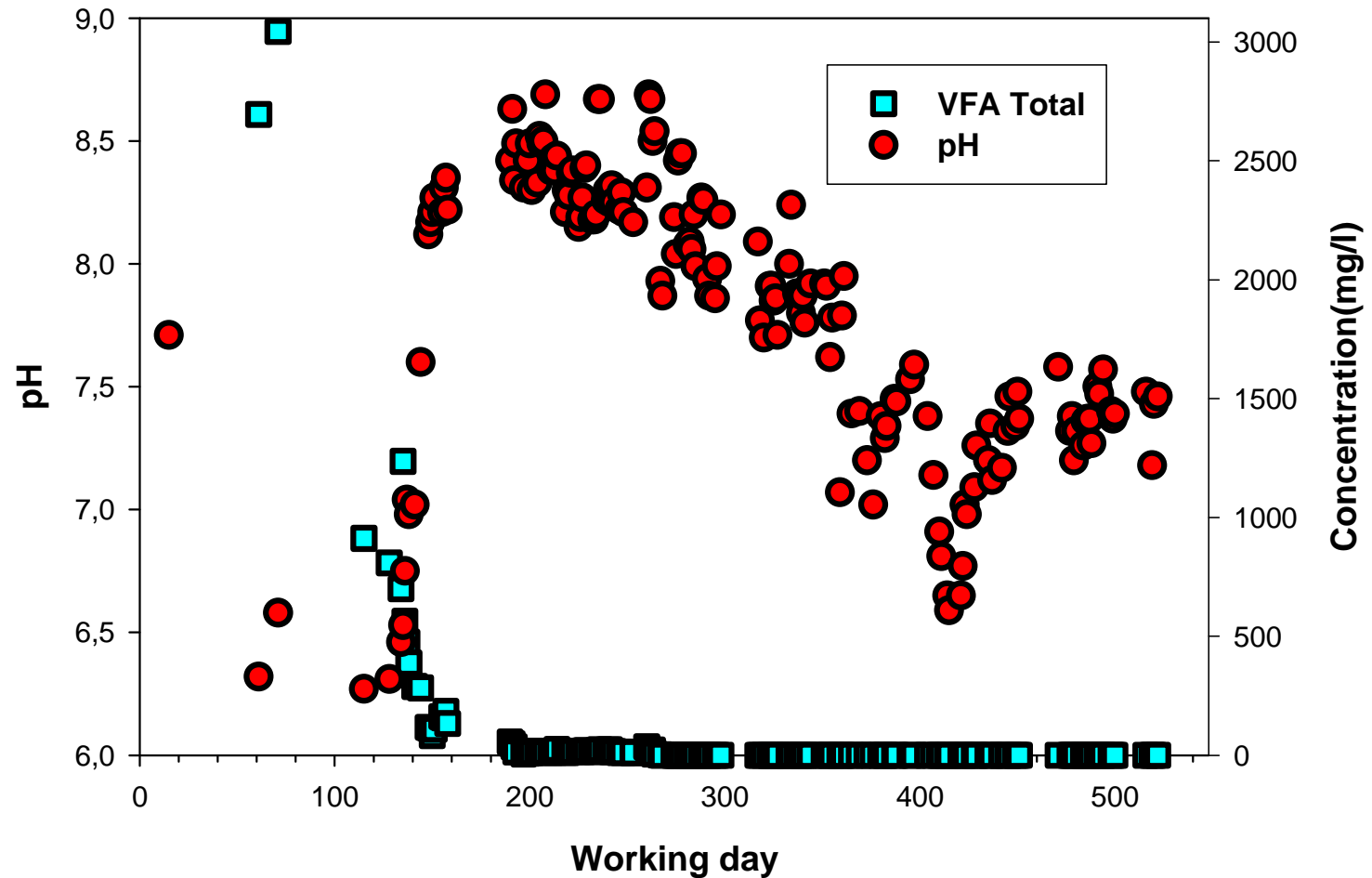
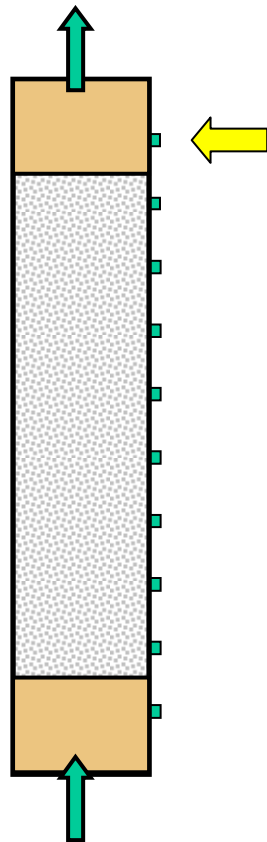


Acido butirrico



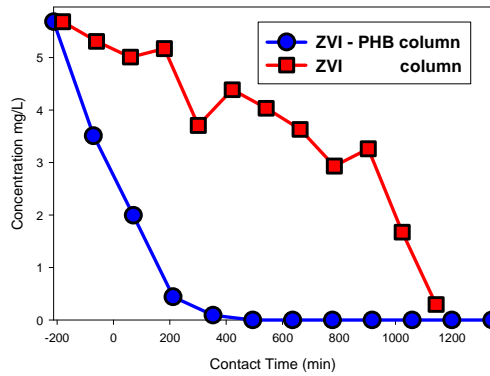
RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Fermentabilità del PHB (polvere) nelle colonne con ZVI (effluente)

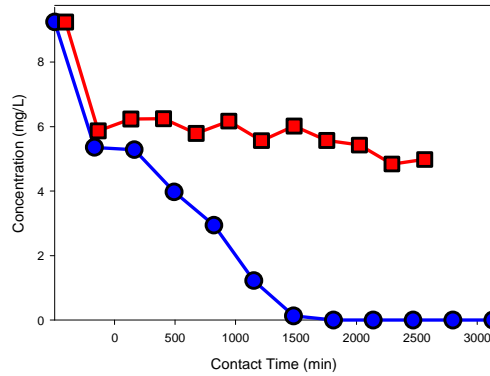


RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

61 working days

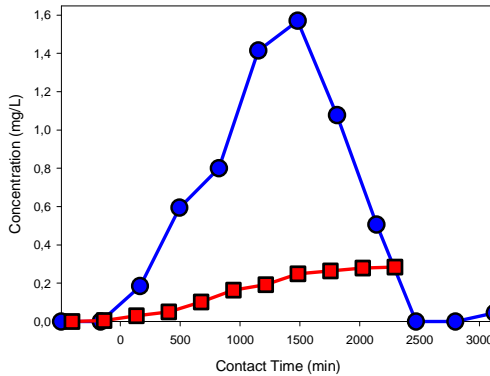
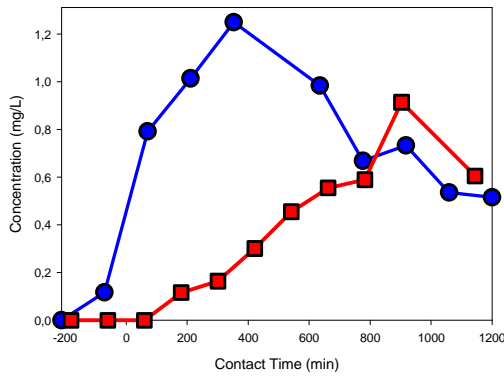


199 working days



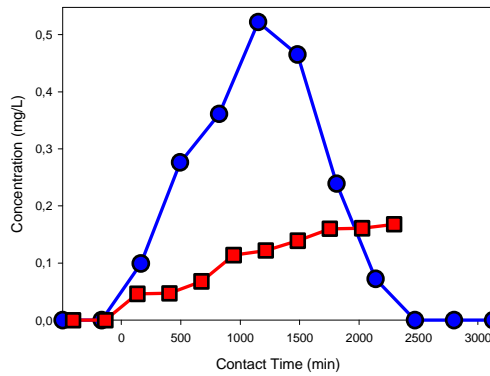
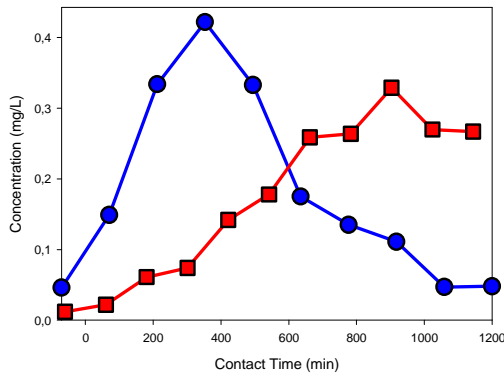
Degradazione del TeCA

Confronto della reattività del ZVI in assenza e presenza del PHB

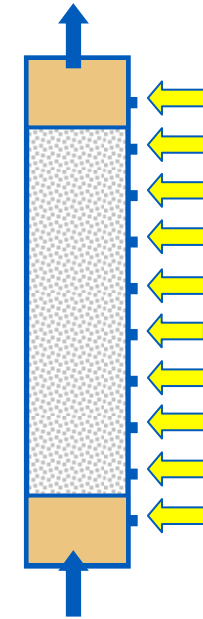


TeCA

cis - DCE

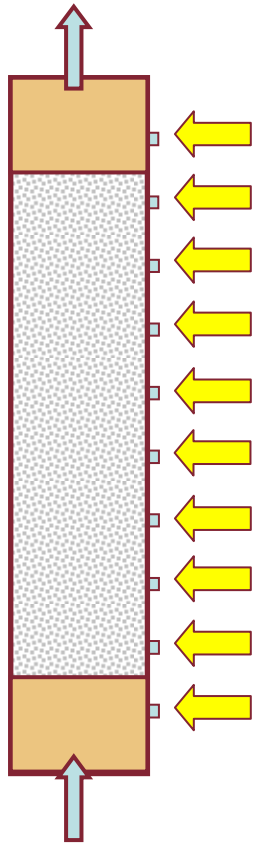


trans - DCE

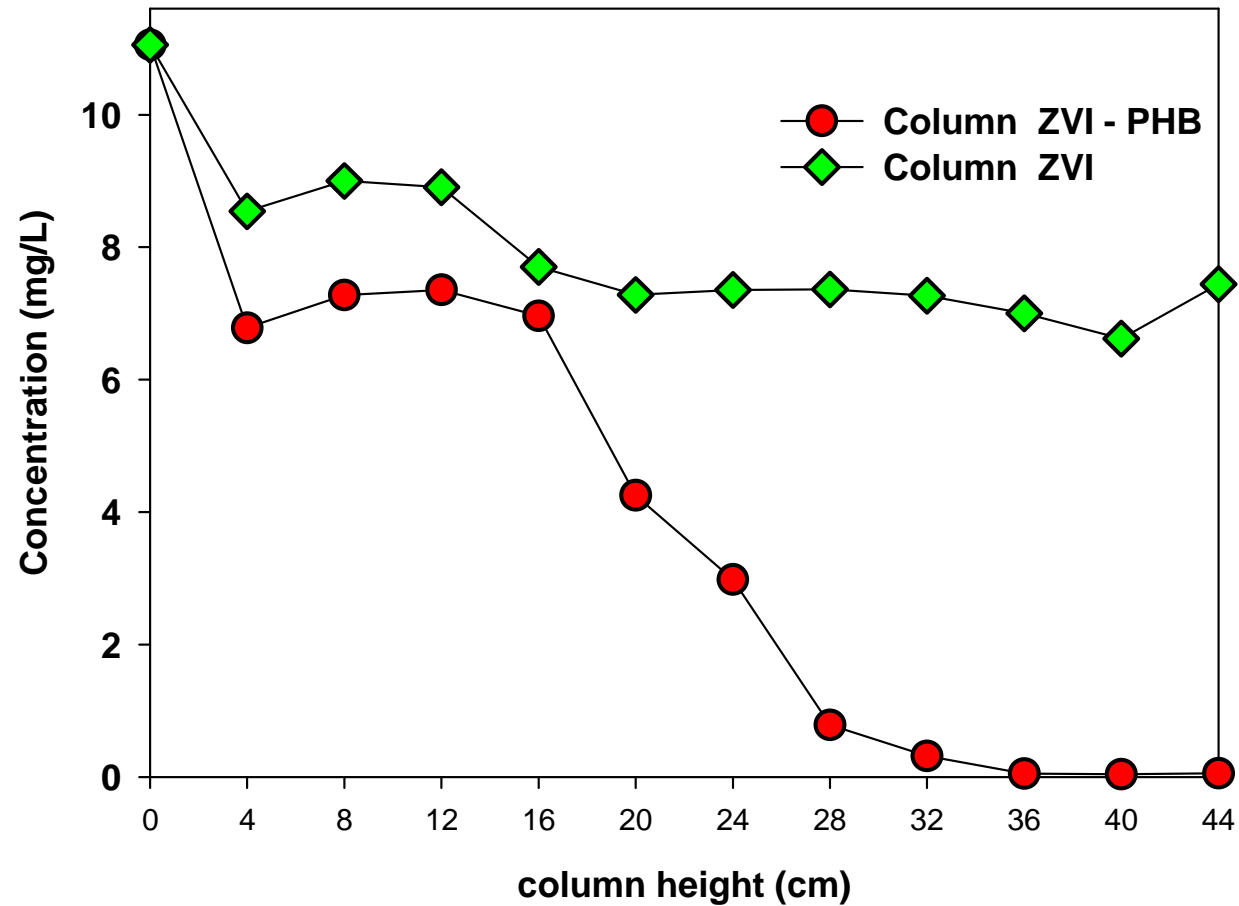


RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Efetto del PHB sulla longevità del ZVI



Profilo del TeCA al giorno 345



RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Uso del PHB per rigenerare il ZVI esausto

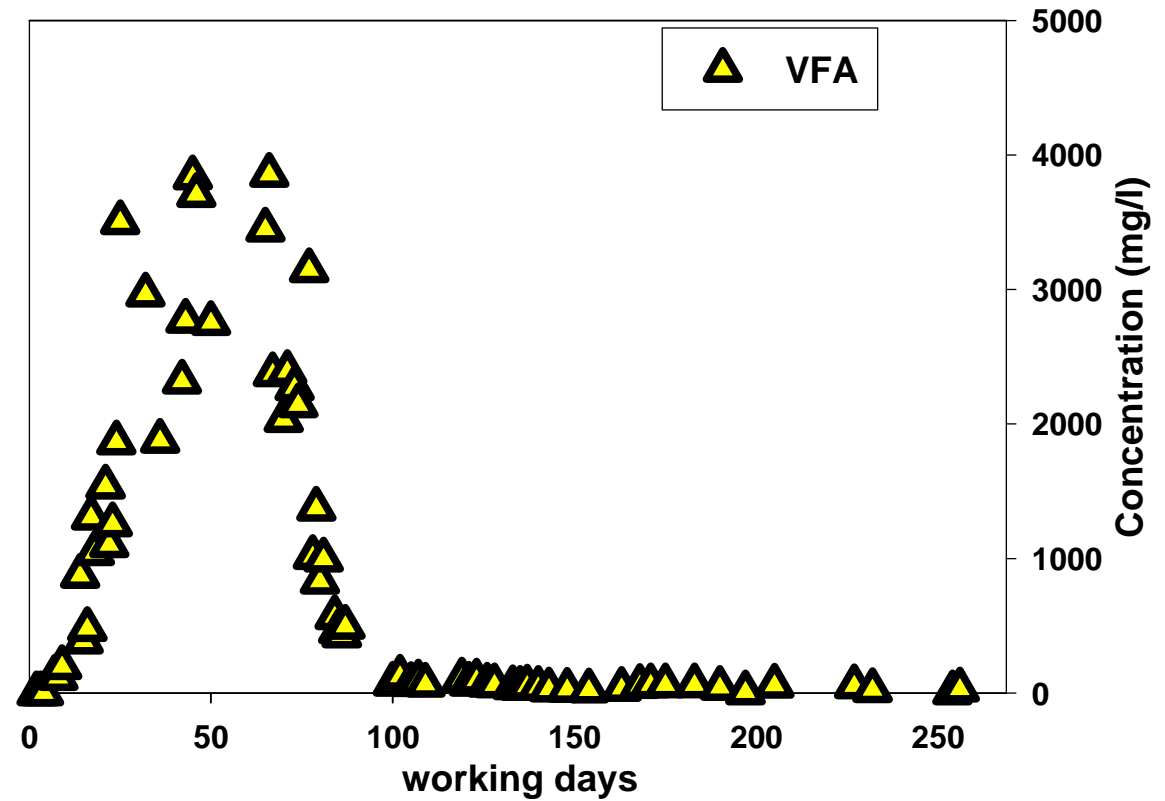
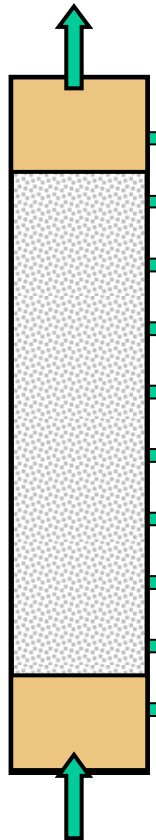
- il riempimento di ciascuna colonna è stato estratto mantenendo separati gli strati compresi tra una porta di campionamento e l'altra
- ogni strato è stato mescolato con PHB in polvere (100 g circa per colonna pari al 5% in peso)
- le colonne sono state poi nuovamente impaccate disponendo gli strati di riempimento nella stessa posizione occupata in origine



RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Rigenerazione del Ferro con PHB

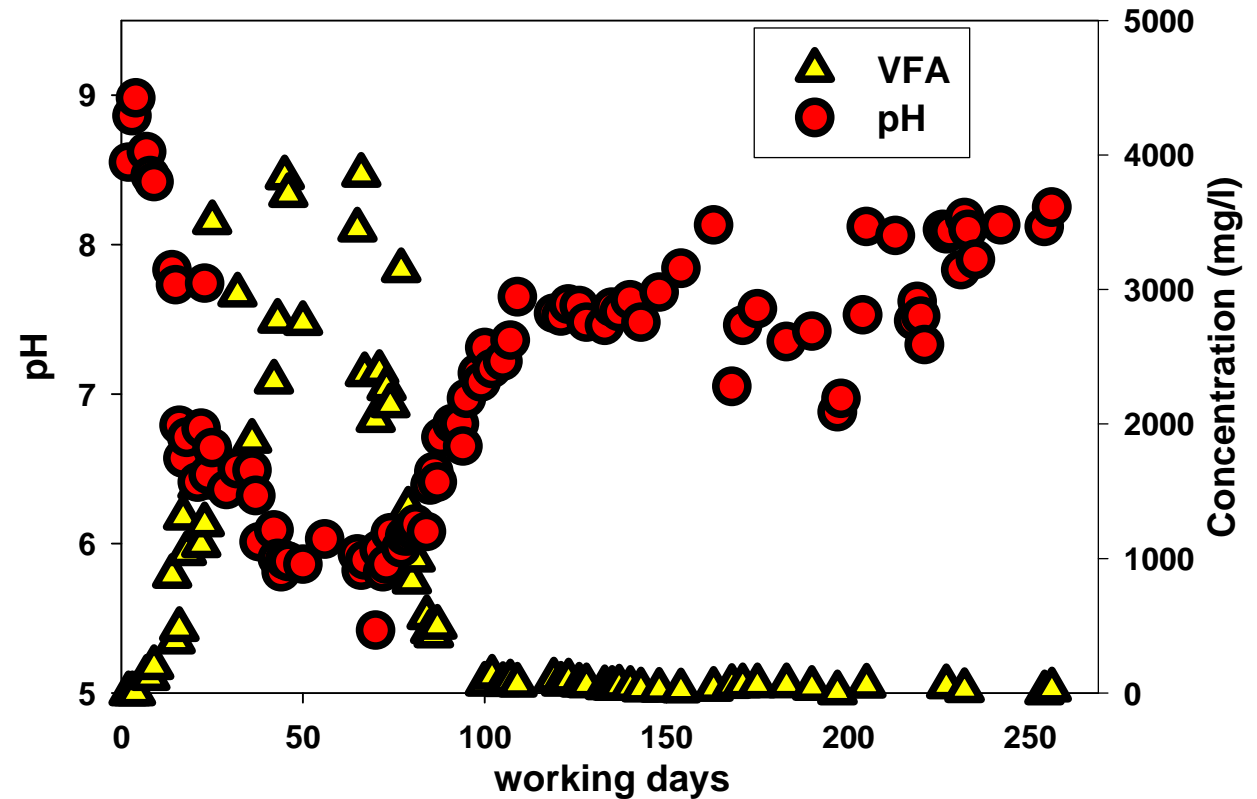
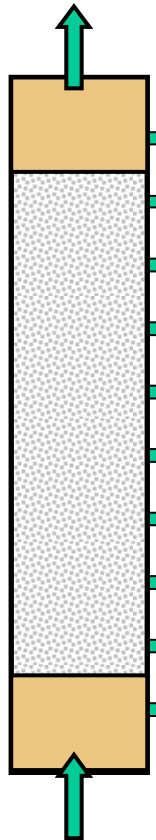
Produzione VFA



RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

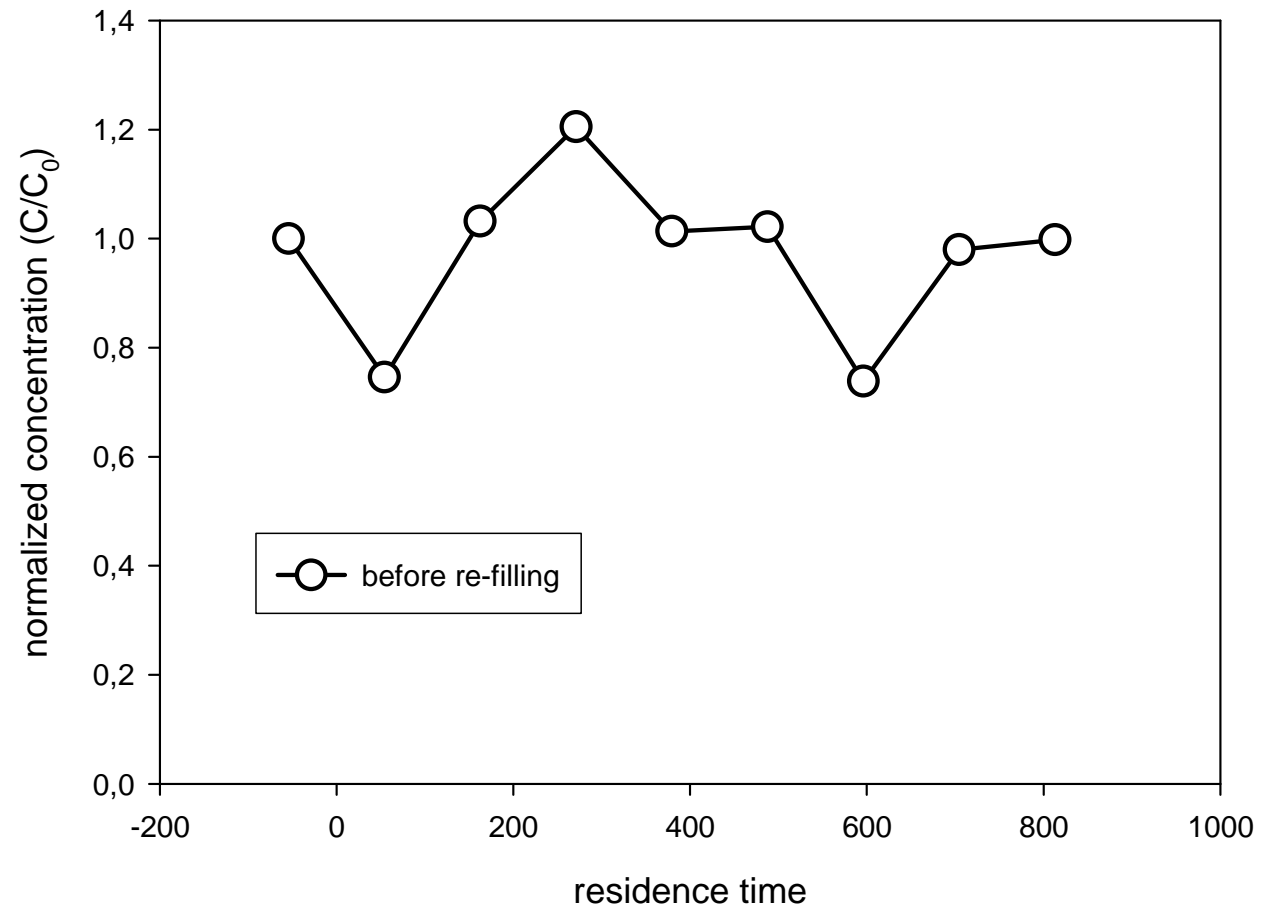
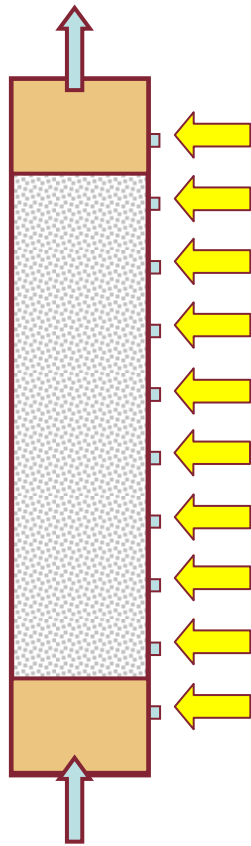
Rigenerazione del Ferro con PHB

Produzione VFA
evoluzione pH



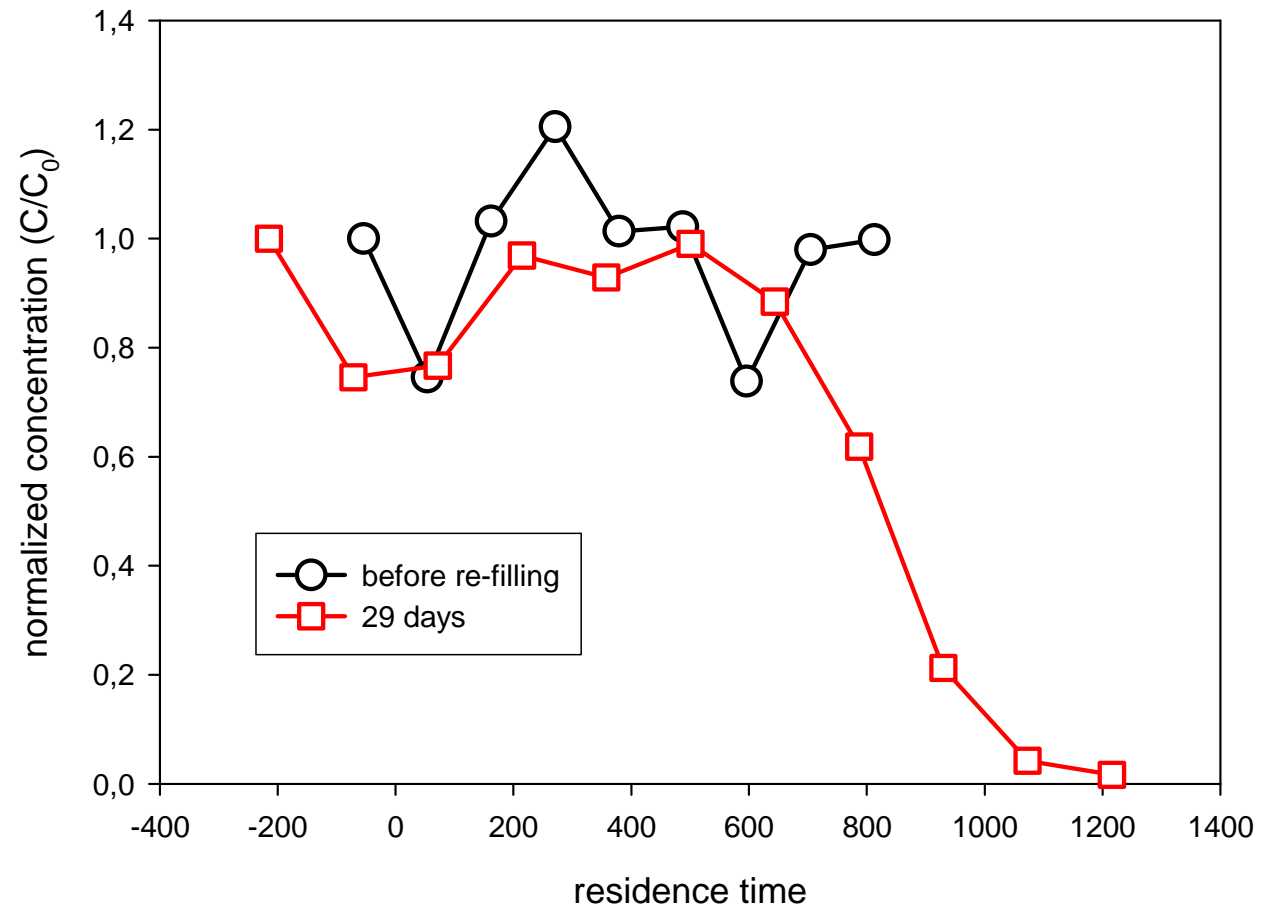
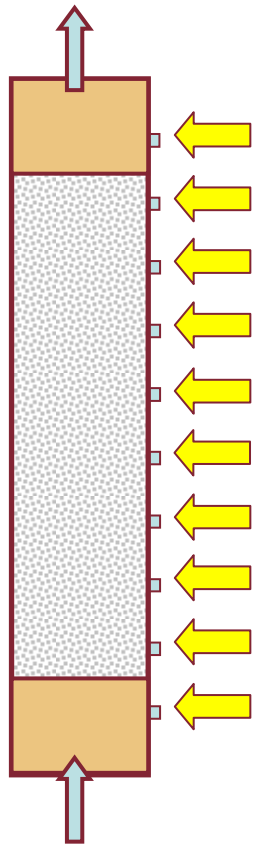
RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Profili degradazione TeCA dopo rigenerazione con PHB



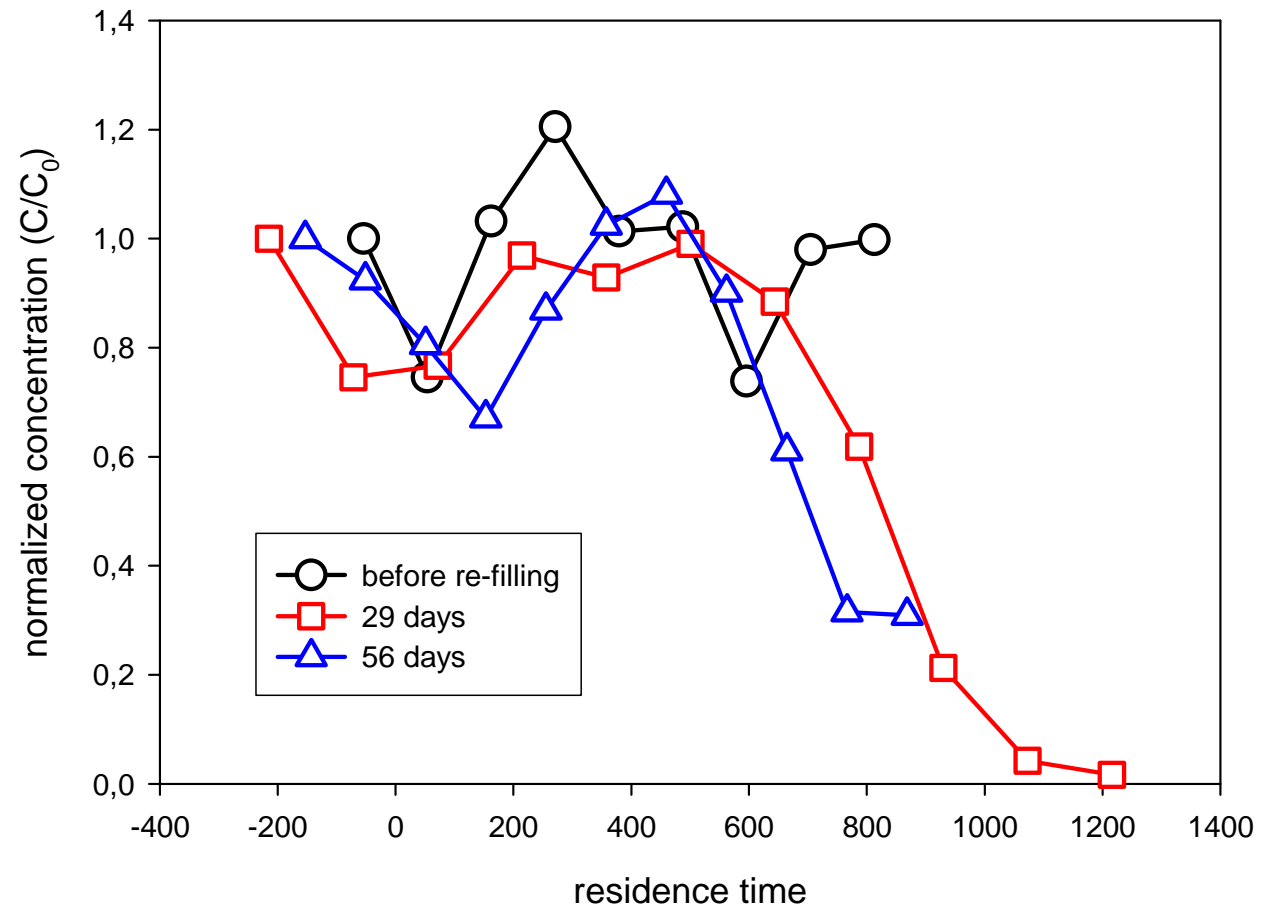
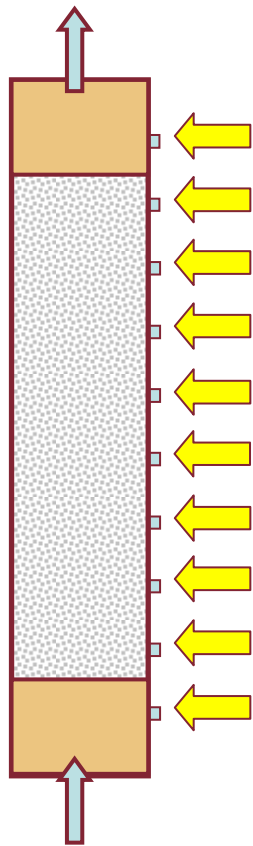
RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Profili degradazione TeCA dopo rigenerazione con PHB



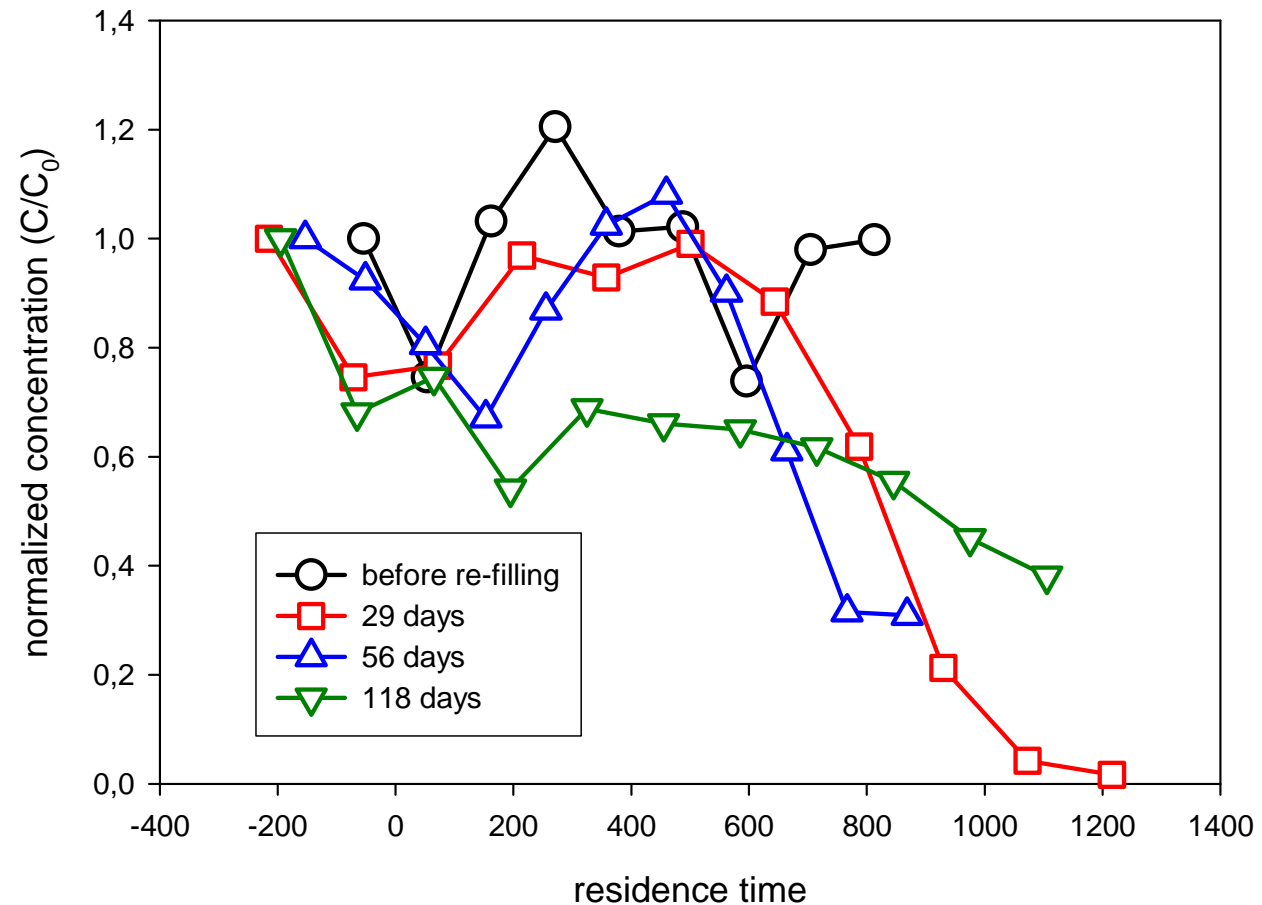
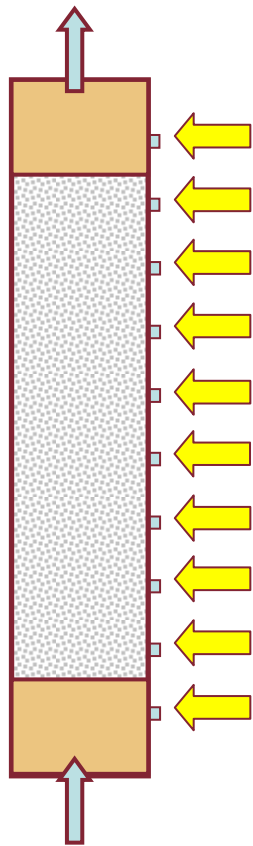
RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Profili degradazione TeCA dopo rigenerazione con PHB



RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Profili degradazione TeCA dopo rigenerazione con PHB



RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Arricchimento di un consorzio 1,2 – DCA declorante



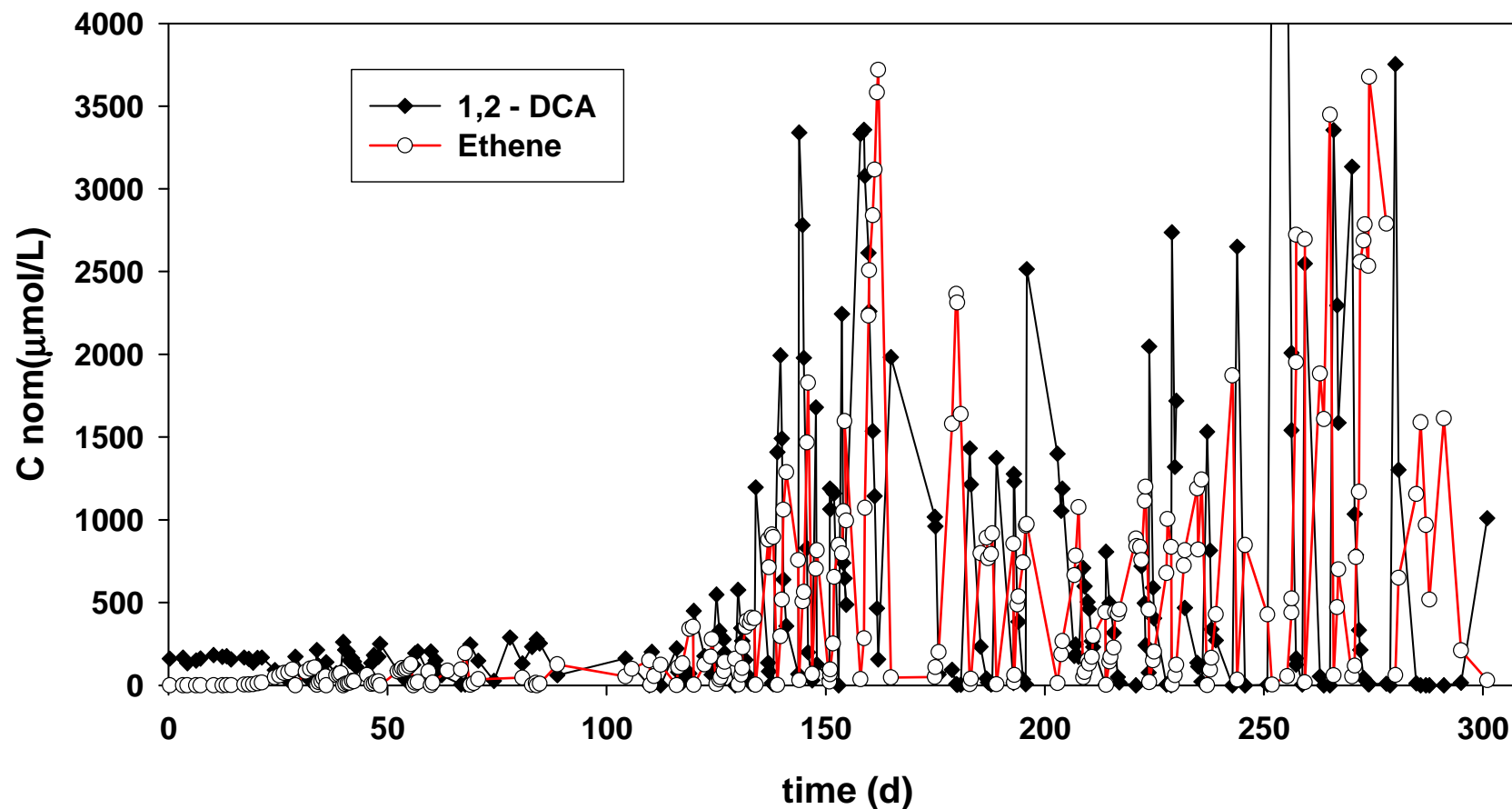
**Sviluppo di un consorzio
arricchito a partire da una coltura
attiva da oltre 5 anni nella
declorazione del TCE**

1,2-DCA

idrogeno + acetate

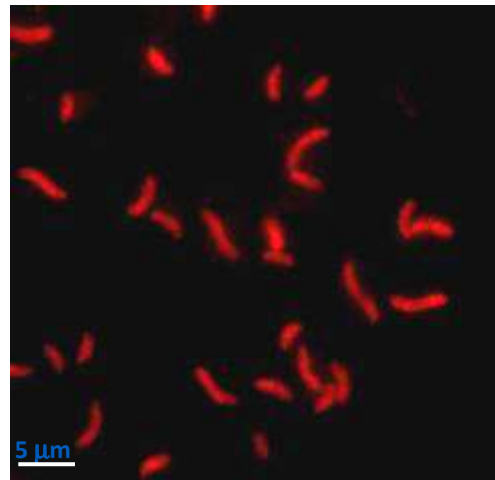
RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Prestazione a lungo termine del consorzio dechlorante

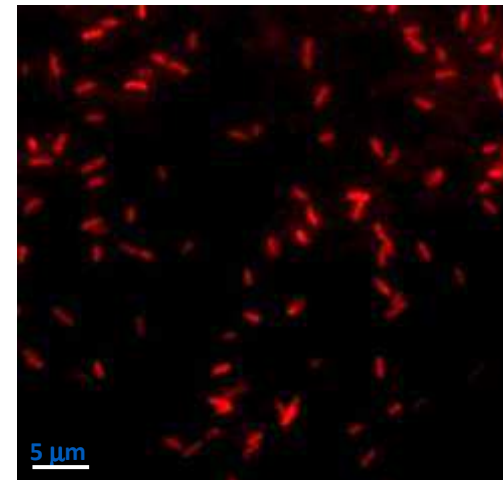


RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

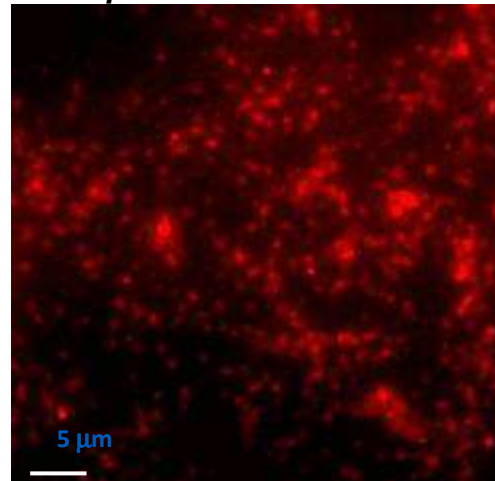
Caratterizzazione molecolare (FISH)



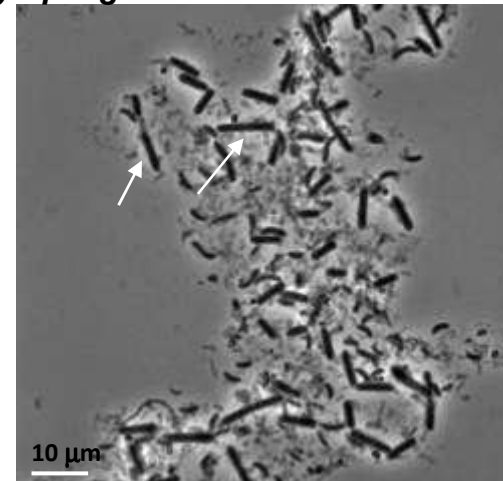
Deltaproteobacteria



Cytophaga/Flexibacter Bacterioidetes



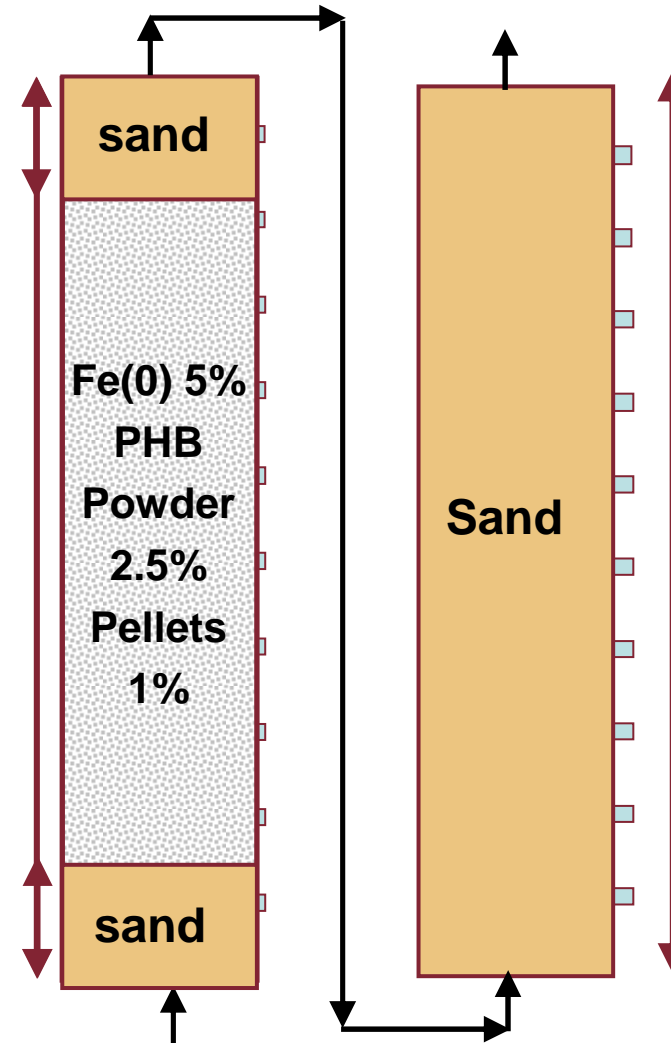
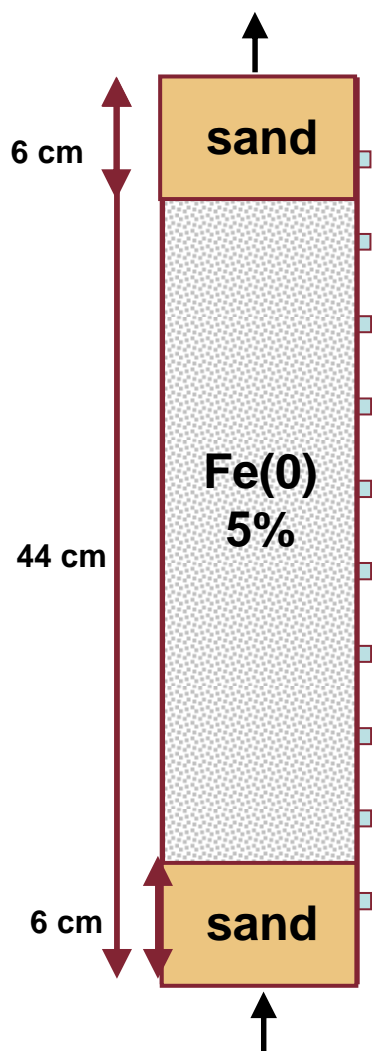
Dehalococcoides



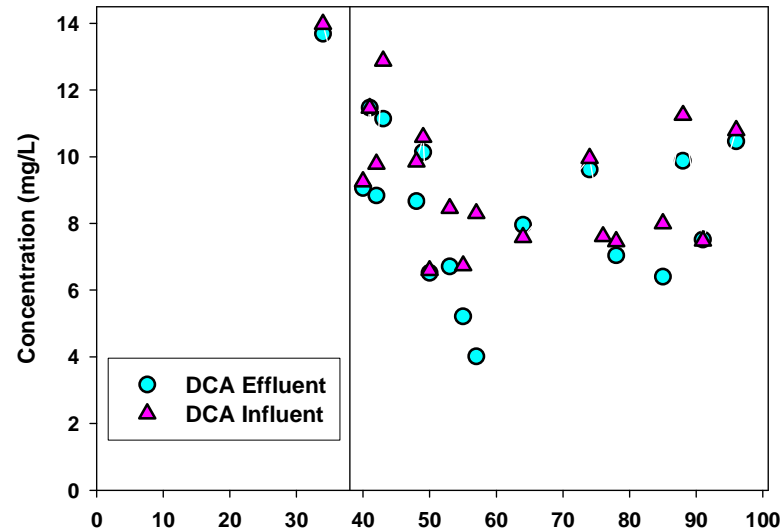
Unknown species

RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

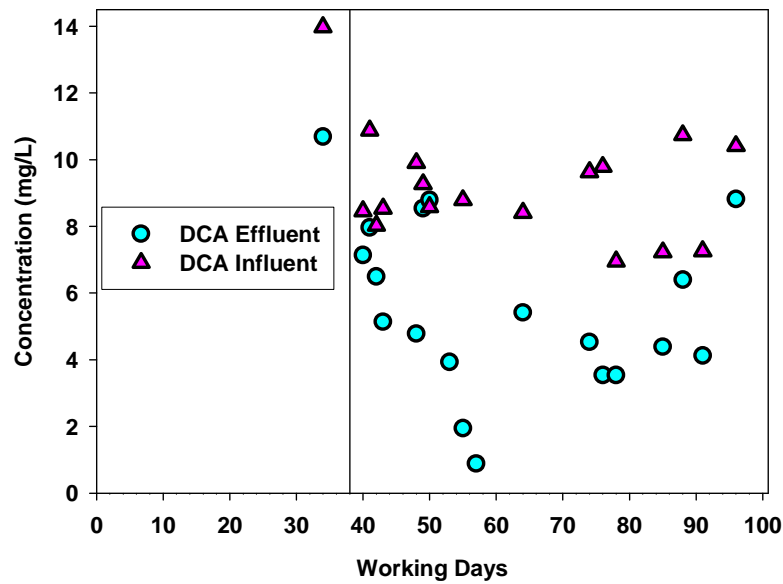
Accoppiamento ZVI con RD biologica



RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

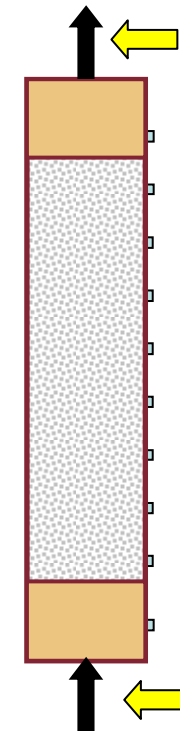


ZVI column



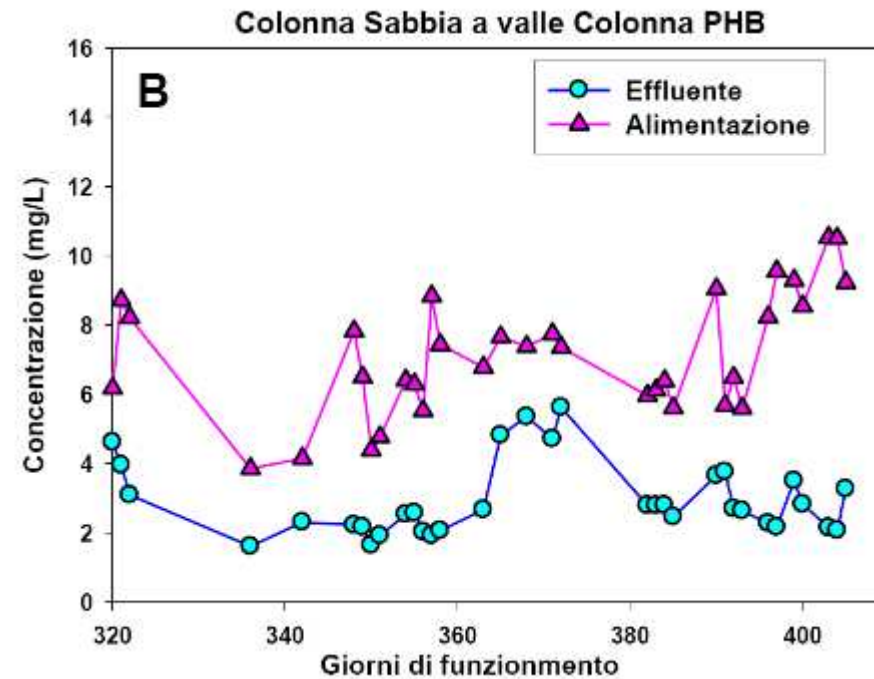
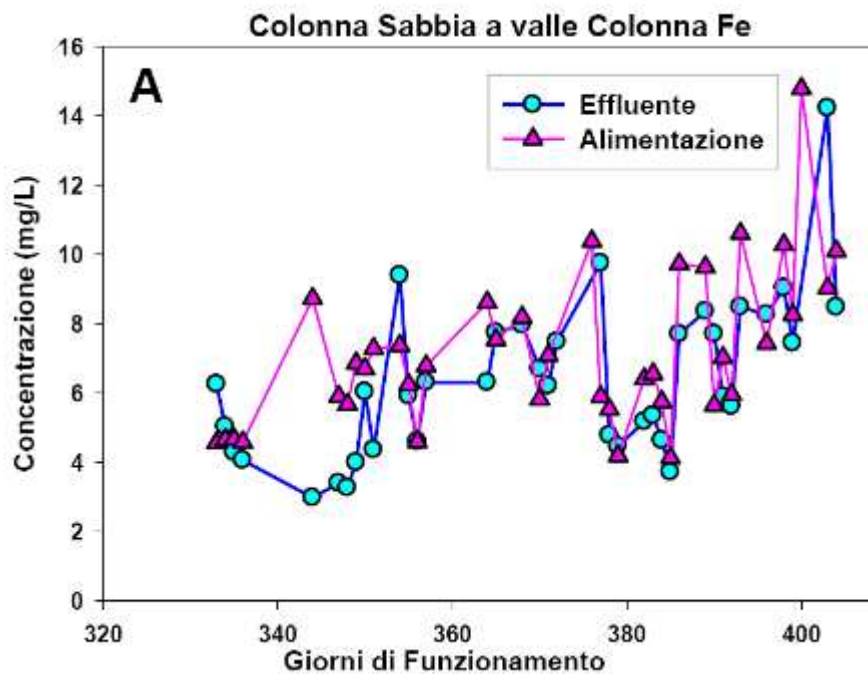
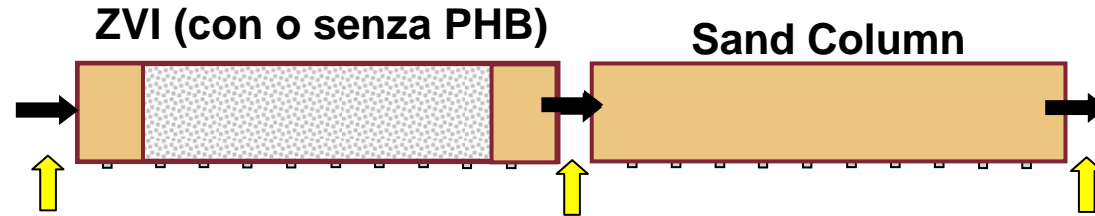
ZVI - PHB column

Effetto inoculo sulla reattività del ZVI con o senza PHB



RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Effetto inoculo sulla colonna a valle (ENA) in presenza e assenza di PHB



RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Alcune conclusioni



- Il Poli-idrossi-butirrato (PHB) si è confermato come una appropriata sorgente a rilascio di carbonio in combinazione con ferro zero-valente
- Il PHB potrebbe essere vantaggiosamente utilizzato come sistema di rigenerazione della reattività del ZVI in attività di lungo termine
- Consorzi arricchiti in grado di degradare efficacemente composti recalcitranti al ZVI, quali il 1,2 DCA, risultano compatibili con l'ambiente creato dal ZVI ma richiedono la presenza di PHB per mantenere la propria attività dechlorante
- L'accoppiamento del ZVI con PHB sembra promettente per una possibile applicazione come materiale reattivo in barriere permeabili reattive

RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

Grazie per l'attenzione



RELATORE: Prof. Marco Petrangeli Papini

impresa, produzione
e compatibilità ambientale



LEADING THE ENERGY CHANGE